Quinta Edición

FISICOQUÍMICA

Volumen 1

Ira N. Levine

Mc Graw Hill

FISICOQUÍMICA

QUINTA EDICIÓN

Volumen 1

FISICOQUÍMICA

QUINTA EDICIÓN

Volumen 1

IRA N. LEVINE

Chemistry Department
Brooklyn College
City University of New York
Brooklyn, New York

Traducción

ÁNGEL GONZÁLEZ UREÑA

Con la colaboración de

ANTONIO REY GAYO
JOSÉ MARÍA OREA ROCHA
CARLOS MENDUIÑA FERNÁNDEZ
JORGE O. CÁCERES
ANDRÉS GUERRERO MARTÍNEZ

Unidad de Láseres y Haces Moleculares
Instituto Pluridisciplinar
Universidad Complutense de Madrid
y
Departamento de Química Física I
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

MADRID • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • LISBOA • MÉXICO
NUEVA YORK • PANAMÁ • SAN JUAN • SANTAFÉ DE BOGOTÁ • SANTIAGO • SÃO PAULO
AUCKLAND • HAMBURGO • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI • PARÍS
SAN FRANCISCO • SIDNEY • SINGAPUR • ST. LOUIS • TOKIO • TORONTO

FISICOQUÍMICA. Quinta edición. Volumen 1

No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, ni su tratamiento informático, ni la transmisión de ninguna forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico, por fotocopia, por registro u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.

DERECHOS RESERVADOS © 2004, respecto a la quinta edición en español, por
McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A. U.
Edificio Valrealty, 1.ª planta
Basauri, 17
28023 Aravaca (Madrid)

Traducido de la quinta edición en inglés de
PHYSICAL CHEMISTRY

Copyright © 2002, by McGraw-Hill Companies, Inc. USA
ISBN: 0-07-253495-8

ISBN: 84-481-3786-8 (Volumen 1)
ISBN: 84-481-4005-2 (Obra completa)
Depósito legal: M. 47.774-2003

Editora de la edición en español: Concepción Fernández Madrid
Cubierta: Design Master DIMA
Editora de mesa: Susana Santos
Asistente editorial: Montse Sanz
Preimpresión: MonoComp, S. A.
Impreso en Edigrafos, S. A.

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

A MI MADRE
Y A LA MEMORIA
DE MI PADRE

RESUMEN DEL CONTENIDO

Volumen 1

1. Termodinámica 1
2. Primera ley de la termodinámica 42
3. Segunda ley de la termodinámica 92
4. Equilibrio material 128
5. Funciones termodinámicas normales de reacción 168
6. Equilibrio químico en mezclas de gases ideales 209
7. Equilibrio de fases en sistemas de un componente 245
8. Gases reales 278
9. Disoluciones 302
10. Disoluciones no ideales 342
11. Equilibrio químico en sistemas no ideales 389
12. Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes 415
13. Química de superficies 467

Volumen 2

14. Sistemas electroquímicos .....
15. Teoría cinética de los gases .....
16. Fenómenos de transporte .....
17. Cinética química .....
18. Mecánica cuántica .....
19. Estructura atómica .....
20. Estructura electrónica molecular .....
21. Espectroscopia y fotoquímica .....
22. Mecánica estadística .....
23. Teoría de las velocidades de reacción .....
24. Sólidos y líquidos .....

CONTENIDO

Prólogo ..... *xiii*

Ayudas para el aprendizaje ..... *xix*

1

TERMODINÁMICA **1**

1.1. Química física 1
1.2. Termodinámica 3
1.3. Temperatura 7
1.4. El mol 9
1.5. Gases ideales 11
1.6. Cálculo diferencial 20
1.7. Ecuaciones de estado 26
1.8. Cálculo integral 30
1.9. Sugerencias para el estudio 35
1.10. Resumen 36

2

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA **42**

2.1. Mecánica clásica 42
2.2. Trabajo *P-V* 48
2.3. Calor 53
2.4. Primera ley de la termodinámica 54
2.5. Entalpía 60
2.6. Capacidades caloríficas 61
2.7. Los experimentos de Joule y Joule-Thomson 64
2.8. Gases perfectos y primera ley 67
2.9. Cálculo de magnitudes incluidas en la primera ley 73
2.10. Funciones de estado e integrales de línea 77
2.11. La naturaleza molecular de la energía interna 79
2.12. Cómo resolver problemas 83
2.13. Resumen 85

3

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA 92

3.1. Segunda ley de la termodinámica 92
3.2. Máquinas térmicas 94
3.3. Entropía 100
3.4. Cálculo de variaciones de entropía 103
3.5. Entropía, reversibilidad e irreversibilidad 109
3.6. La escala termodinámica de temperaturas 113
3.7. ¿Qué es la entropía? 114
3.8. Entropía, tiempo y cosmología 121
3.9. Resumen 123

4

EQUILIBRIO MATERIAL 128

4.1. Equilibrio material 128
4.2. Propiedades termodinámicas de sistemas fuera del equilibrio 129
4.3. Entropía y equilibrio 130
4.4. Las funciones de Gibbs y de Helmholtz 133
4.5. Relaciones termodinámicas para un sistema en equilibrio 137
4.6. Cálculo de cambios en las funciones de estado 147
4.7. Potenciales químicos y equilibrio material 150
4.8. Equilibrio de fases 155
4.9. Equilibrio químico 158
4.10. Entropía y vida 162
4.11. Resumen 163

5

FUNCIONES TERMODINÁMICAS NORMALES DE REACCIÓN 168

5.1. Estados normales de las sustancias puras 168
5.2. Entalpías normales de reacción 169
5.3. Entalpía normal de formación 171
5.4. Determinación de las entalpías normales de formación y de reacción 173
5.5. Dependencia de los calores de reacción con la temperatura 181
5.6. Uso de hojas de cálculo para obtener un ajuste polinómico 184
5.7. Entropías convencionales y la tercera ley 187
5.8. Energía de Gibbs normal de reacción 194
5.9. Tablas termodinámicas 195
5.10. Estimación de las propiedades termodinámicas 198
5.11. La inaccesibilidad del cero absoluto 202
5.12. Resumen 203

6

EQUILIBRIO QUÍMICO EN MEZCLAS DE GASES IDEALES 209

6.1. Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales 210
6.2. Equilibrio químico entre gases ideales 212
6.3. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura 219

6.4. Cálculos del equilibrio entre gases ideales 224
6.5. Equilibrios simultáneos 230
6.6. Desplazamientos en los equilibrios químicos entre gases ideales 234
6.7. Resumen 239

7

EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE 245

7.1. La regla de las fases 246
7.2. Equilibrio de fases para sistemas de un componente 251
7.3. La ecuación de Clapeyron 256
7.4. Transiciones de fase sólido-sólido 265
7.5. Transiciones de fase de orden superior 269
7.6. Resumen 271

8

GASES REALES 278

8.1. Factores de compresibilidad 278
8.2. Ecuaciones de estado de un gas real 279
8.3. Condensación 282
8.4. Datos críticos y ecuaciones de estado 285
8.5. Cálculos en el equilibrio líquido-vapor 288
8.6. El estado crítico 291
8.7. Ley de los estados correspondientes 292
8.8. Diferencias entre las propiedades termodinámicas del gas real y del gas ideal 294
8.9. Series de Taylor 295
8.10. Resumen 297

9

DISOLUCIONES 302

9.1. Composición de la disolución 302
9.2. Magnitudes molares parciales 304
9.3. Magnitudes de mezcla 312
9.4. Determinación de magnitudes molares parciales 314
9.5. Disoluciones ideales 319
9.6. Propiedades termodinámicas de las disoluciones ideales 322
9.7. Disoluciones diluidas ideales 327
9.8. Propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas ideales 328
9.9. Resumen 334

10

DISOLUCIONES NO IDEALES 342

10.1. Actividades y coeficientes de actividad 342
10.2. Funciones de exceso 346

10.3. Determinación de actividades y coeficientes de actividad 347
10.4. Coeficientes de actividad en las escalas de molaridad y concentración molar 355
10.5. Modelos para coeficientes de actividad de no electrólitos 357
10.6. Disoluciones de electrólitos 359
10.7. Determinación de coeficientes de actividad de electrólitos 363
10.8. Teoría de Debye-Hückel en disoluciones de electrólitos 365
10.9. Asociación iónica 371
10.10. Propiedades termodinámicas del estado normal de los componentes de una disolución 374
10.11. Mezclas de gases no ideales 378
10.12. Resumen 382

11

EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS NO IDEALES **389**

11.1. La constante de equilibrio 389
11.2. Equilibrio químico en disoluciones de no electrólitos 390
11.3. Equilibrio químico en disoluciones de electrólitos 392
11.4. Equilibrios químicos de sólidos o líquidos puros 398
11.5. Equilibrio químico en mezclas de gases no ideales 401
11.6. Programas computacionales para cálculos del equilibrio químico 402
11.7. Influencia de la temperatura y la presión en la constante de equilibrio . 403
11.8. Resumen de estados normales 406
11.9. Cambio de energía de Gibbs de una reacción 406
11.10. Reacciones acopladas 408
11.11. Resumen 410

12

EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES **415**

12.1. Propiedades coligativas 415
12.2. Disminución de la presión de vapor 415
12.3. Descenso del punto de congelación y aumento del punto de ebullición . 416
12.4. Presión osmótica 422
12.5. Diagramas de fases de sistemas de dos componentes 428
12.6. Equilibrio líquido-vapor para sistema de dos componentes 429
12.7. Equilibrio líquido-líquido en sistemas con dos componentes 439
12.8. Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes 442
12.9. Estructura de los diagramas de fase 452
12.10. Solubilidad 453
12.11. Cálculo de un diagrama de fase por ordenador 455
12.12. Sistemas con tres componentes 457
12.13. Resumen 459

13

QUÍMICA DE SUPERFICIES **467**

13.1. La interfase 467
13.2. Interfases curvas 471

13.3. Termodinámica de superficies 475
13.4. Películas superficiales en líquidos 481
13.5. Adsorción de gases sobre sólidos 483
13.6. Coloides 489
13.7. Resumen 493

Bibliografía *497*

Apéndice *500*

Respuestas a problemas seleccionados *502*

Índice *505*

PRÓLOGO

Este libro de texto está pensado para un curso de química física general.

Al escribir este texto, he procurado tener en cuenta los objetivos de claridad, exactitud y profundidad. Para que la presentación sea más fácil de seguir, el libro contiene definiciones y explicaciones de conceptos expuestos cuidadosamente, detalles completos de la mayoría de las deducciones e introducciones de los temas más relevantes en matemáticas y física. He obviado un tratamiento superficial, que dejaría al estudiante con un escaso entendimiento de química física. Por el contrario, he intentado un tratamiento lo más preciso, fundamental y actualizado que puede esperarse a un nivel de licenciatura.

MEJORAS EN LA QUINTA EDICIÓN

Problemas. Un elemento clave en cualquier curso de química física es la resolución de problemas. En la nueva edición se han llevado a cabo las siguientes mejoras:

- Se han ampliado las Secciones 1.9 sobre sugerencias de estudio y la 2.12 sobre la resolución de problemas.
- Muchas cuestiones de verdadero o falso, que requieren más razonamiento y menos cálculos, fueron añadidas para que los estudiantes puedan comprobar con rapidez si han entendido bien o no una determinada sección.
- Se han añadido nuevos ejemplos en las secciones donde encontré que los estudiantes tenían mayores dificultades a la hora de resolver problemas.
- La clasificación de los problemas por secciones se ha cambiado de una tabla al principio de los problemas a encabezamientos para cada una de las secciones, por lo que se hace más fácil encontrar los problemas de una determinada sección.
- Se han añadido cuestiones científicas triviales que añaden interés humano (Probs. 18.71, 19.72 y 20.63).

Aplicaciones con hojas de cálculo. Las hojas de cálculo proporcionan a los estudiantes una manera sencilla de resolver complicados problemas de química física sin necesidad de programar. Se dan instrucciones detalladas para el uso de hojas de cálculo para

- Ajuste polinómico de C_P (Sec. 5.6).
- Resolver una ecuación no lineal (Sec. 6.4).
- Resolver ecuaciones no lineales simultáneas presentes en problemas de equilibrios simultáneos (Sec. 6.5).
- Hacer ajustes lineales y no lineales por el método de mínimos cuadrados (Sec. 7.3).
- Utilizar una ecuación de estado para calcular la presión de vapor y los volúmenes molares de un líquido y un gas en equilibrio (Sec. 8.5).
- Calcular un diagrama de fases líquido-líquido minimizando G y utilizando el modelo de disolución simple (Sec. 12.11).

Aplicaciones adicionales de hojas de cálculo son

- Integración numérica de ecuaciones cinéticas utilizando el método de Euler modificado (Sec. 17.7 y Prob. 17.57).
- Ajuste de datos espectroscópicos para la determinación de constantes moleculares (Prob. 21.32).

Química cuántica. Los avances en la potencia de los ordenadores y el desarrollo de nuevos métodos mecano-cuánticos de cálculo, tales como teoría funcional de densidad, están haciendo de los cálculos mecano-cuánticos una herramienta esencial en muchas áreas de la química. El tratamiento de la química cuántica se ha reforzado con las siguientes secciones nuevas:

- Sección 20.10, sobre la teoría funcional de densidad (DFT), que da a los estudiantes un entendimiento de los métodos computacionales más eficientes y más ampliamente empleados en la química cuántica molecular.
- Sección 20.12, sobre la realización de cálculos de química cuántica, que familiariza a los estudiantes con el uso de programas de química cuántica. Varios problemas piden al alumno que lleven a cabo cálculos mecano-cuánticos y mecánico-moleculares (Probs. 20.55 al 20.59).
- Sección 20.13, sobre mecánica molecular, que explica las ideas básicas de este método ampliamente utilizado para el tratamiento de moléculas de gran tamaño.
- Sección 18.16, sobre operadores hermíticos, que trata sobre temas desarrollados en mecánica cuántica. Esta sección es opcional y puede ser omitida, sin afectar al entendimiento de secciones posteriores.
- Sección 21.17, sobre la teoría de grupos, introduce los grupos puntuales de simetría y sus representaciones. Esta sección puede ser omitida si se desea.

Aplicaciones biológicas. Para reflejar la creciente importancia de las aplicaciones biológicas en química, se han añadido los siguientes temas bioquímicos:

- Presiones negativas y ascenso de savia (Sec. 8.4).
- Disminución del punto de congelación y proteínas anticongelantes en organismos (Sec. 12.3).
- Métodos de espectroscopia de masas para la determinación de pesos moleculares de las proteínas (Sec. 12.3).

- Estimación de factores de bioconcentración a partir de coeficientes de reparto octanol-agua (Sec. 12.7).
- Uso de un «electrodo impreso» como biosensor de glucosa (Sec. 14.5).
- Electroforesis de gel y capilar para la separación de biomoléculas (Sección 16.6).
- Fluorescencia en la secuencia de ADN (Sec. 21.11).
- Espectros CD en el estudio de conformaciones de biomoléculas (Sección 21.14).
- Microscopía de fuerza atómica (Sec. 24.10).
- Simulación molecular y dinámica computarizada del plegamiento de proteínas (Sec. 24.14).

Otros temas nuevos. Otros temas añadidos o ampliados son:

- Entropía de un agujero negro (Sec. 3.8).
- Fallos en el Principio de Le Châtelier (Sec. 6.6).
- Estimación de las propiedades termodinámicas usando la aditividad de grupos (Sec. 5.10).
- Equilibrios de reacciones simultáneas (Secs. 6.5 y 6.6).
- Hidrógeno líquido metálico (Sec. 7.4).
- Programas de ordenador para el cálculo de propiedades termodinámicas (Sec. 5.10), cálculo de diagramas de fase (Sec. 12.11), cálculos de equilibrio múltiple (Sec. 11.6), integración de las ecuaciones de velocidad (Sección 17.7) y cálculos químico-cuánticos (Sec. 20.12).
- Fluidos supercríticos (Sec. 8.3).
- Modelos para coeficientes de actividad no electrolíticos (Sec. 10.5).
- Tratamientos de coeficientes de actividad electrolítica a altas concentraciones (Sec. 10.8).
- Microcapas superficiales (Sec. 13.3).
- Uso de aerogeles para capturar polvo de estrellas (Sec. 13.6).
- Magnetización y relajación en RMN (Sec. 21.12).
- Líquidos iónicos a temperatura ambiente (Sec. 24.5).

Simplificaciones. Algunas discusiones se han simplificado o reducido:

- La Sección 10.6, sobre disoluciones electrolíticas, se ha simplificado, pasando la termodinámica de parejas iónicas a la Sección 10.9.
- Los Capítulos 14 (Sistemas electroquímicos) y 16 (Fenómenos de transporte) se han reducido, eliminando temas de menor interés.
- El estudio de la Sección 9.8, de propiedades molares parciales y equilibrio en disoluciones diluidas ideales, ha sido acortado.
- El análisis de la Sección 15.10, sobre el principio de equipartición de energía, ha sido simplificado y reducido.

Unidades y símbolos. Se ha revisado el uso de unidades y símbolos:

- La discusión de unidades gausianas ha sido eliminada y sólo se emplean unidades del SI para electricidad y magnetismo. Aun así, algunas de las unidades comúnmente empleadas, tales como atmósferas, torrs, calorías, angstroms, debyes y poises, no pertenecen al SI pero se emplean para que el alumno se familiarice con las mismas.
- Los símbolos se han cambiado para estar más acorde con las recomendaciones de la IUPAC.

CARACTERÍSTICAS

Nivel de matemáticas. Aunque el tratamiento es profundo, las matemáticas se han mantenido en un nivel razonable y se han evitado tratamientos matemáticos avanzados que pudieran resultar novedosos para el alumno. Dado que las matemáticas han resultado ser una fuente de tropiezo para muchos estudiantes que tratan de dominar la química física, he incluido algunos repasos de cálculo (Secs. 1.6, 1.8 y 8.9).

Organización. El libro se ha organizado de manera que los estudiantes puedan ver la estructura lógica de la química física, más que sentirse bombardeados por un amasijo de fórmulas e ideas presentadas de manera aleatoria. En este sentido, los capítulos de termodinámica se presentan juntos, de igual manera que los de química cuántica. La mecánica estadística aparece después de la termodinámica y de la química cuántica.

Ecuaciones. Los números de las ecuaciones suficientemente importantes para ser memorizadas se han señalado con un asterisco. A la hora de desarrollar teorías y ecuaciones, he establecido con claridad las hipótesis y las aproximaciones realizadas, de manera que los estudiantes sepan cuándo pueden ser aplicadas y cuándo no. Las condiciones de aplicabilidad de las ecuaciones termodinámicas importantes se detallan explícitamente al lado de las mismas.

Química cuántica. La química cuántica se sitúa en un nivel intermedio entre un tratamiento matemático excesivo, que oscurecería las ideas físicas para la mayoría de los estudiantes de licenciatura, y un tratamiento puramente cualitativo, que no iría más allá de la repetición de lo que el alumno ha aprendido en cursos previos. El texto presenta cálculos modernos *ab initio,* del funcional de la densidad, semiempíricos y cálculos mecánico-moleculares de propiedades moleculares de manera que los estudiantes puedan apreciar el valor de dichos cálculos para los químicos no teóricos.

Problemas. Cada capítulo tiene una amplia variedad de problemas (tanto conceptuales como de cálculo), dándose las respuestas a muchos de los problemas numéricos. El tiempo de clase disponible para los problemas es generalmente limitado, por lo que se ha preparado un manual de soluciones a los problemas que los alumnos pueden adquirir con autorización del profesor. Las Secciones 2.12 y 1.9 dan consejos prácticos para la resolución de problemas y para el estudio.

AGRADECIMIENTOS

Los siguientes profesores han comentado y revisado la preparación de la quinta edición:

Linda Casson	Rutgers University
Lisa Chirlian	Bryn Mawr College
James Diamond	Linfield College
Jon Draeger	University of Pittsburg, Bradford
Michael Eastman	Northern Arizona University
Drannan Hamby	Linfield College
James F. Harrison	Michigan State University
Robert Howard	University of Tulsa

Darrell Iler	Eastern Mennonite University
Robert A. Jacobson	Iowa State University
Raj Khanna	University of Maryland
Arthur Low	Tarleton State University
Jennifer Mihalick	University of Wisconsin, Oshkosh
Brian Moores	Randolph-Macon College
Thomas Murphy	University of Maryland
Stephan Prager	University of Minnesota
James Riehl	Michigan Technological University
Sanford Safron	Florida State University, Tallahassee
Donald Sands	University of Kentucky
Paul Siders	University of Minnesota, Duluth
Agnes Tenney	University of Portland
Michael Tubergen	Kent State University
Gary Washington	U. S. Military Academy
Michael Wedlock	Gettysburg College
John C. Wheeler	University of California, San Diego
Robb Wilson	Louisiana State University, Shreveport
Nancy Wu	Florida Memorial College
Gregory Zimmerman	Tennessee State University

Revisores de ediciones anteriores fueron los profesores Alexander R. Amell, S. M. Blinder, C. Allen Bush, Thomas Bydalek, Paul E. Cade, Donald Campbell, Gene B. Carpenter, Jefferson C. Davis, Jr., Allen Denio, Luis Echegoyen, Eric Findsen, L. Peter Gold, George D. Halsey, David O. Harris, Denis Kohl, Leonard Kotin, Willem R. Leenstra, John P. Lowe, Jack McKenna, Howard D. Mettee, George Miller, Alfred Mills, Mary Ondrechen, Laura Philips, Peter Politzer, Frank Prochaska, John L. Ragle, Roland R. Roskos, Theodore Sakano, George Schatz, Richard W. Schwenz, Robert Scott, Charles Trapp, George H. Wahl, Thomas H. Walnut, Grace Wieder, Robert Wiener, Richard E. Wilde, John R. Wilson y Peter E. Yankwich.

Algunas sugerencias útiles para esta y anteriores ediciones fueron realizadas por los profesores Thomas Allen, Fitzgerald Bramwell, Dewey Carpenter, Norman C. Craig, John N. Cooper, Thomas G. Dunne, Hugo Franzen, Darryl Howery, Daniel J. Jacob, Bruno Linder, Madan S. Pathania, Jay Rasaiah, J. L. Schreiber, Fritz Steinhardt, Vicki Steinhardt, John C. Wheeler y Grace Wieder. Algunas de estas sugerencias también fueron realizadas por mis estudiantes.

Agradezco a todas estas personas la ayuda proporcionada.

Agradezco la colaboración de la editora de desarrollo Shirley Oberbroeckling, del director de proyecto Kay Brimeyer, del diseñador David Hash y sus colaboradores en McGraw-Hill.

Acepto cualquier sugerencia por parte de los lectores para mejorar el libro.

IRA N. LEVINE
INLevine@brooklyn.cuny.edu

AYUDAS PARA EL APRENDIZAJE

Repasos de matemáticas y física

- Las Secciones 1.6, 1.8 y 8.9 repasan el cálculo.
- Las Secciones 2.1, 14.1 y 21.12 repasan la mecánica clásica, electroestática y magnetismo.

Sugerencias para el estudio y resolución de problemas

- La Sección 1.9 da consejos prácticos sobre cómo estudiar la química física.
- La Sección 2.12 da estrategias detalladas sobre cómo resolver problemas de química física.

Resúmenes

- Cada capítulo acaba con un resumen de los puntos más importantes.
- Cada resumen acaba con una lista detallada de los cálculos que el alumno debería ser capaz de llevar a cabo.
- Algunas secciones demasiado largas acaban con un resumen de la misma.
- Se detallan listas sistemáticas que muestran cómo calcular q, w, ΔU, ΔH (Sec. 2.9) y ΔS (Sec. 3.4) para varios tipos de procesos.

El salto «Horseshoe» en las cataratas del Niágara tiene 167 pies de altura y un caudal en verano de $2{,}55 \times 10^6$ L/s. (*a*) Calcule la diferencia máxima posible de temperatura entre el agua que hay en la parte alta y la que hay en el fondo de las cataratas. (El incremento máximo posible ocurre si la energía no es transferida al entorno, como por ejemplo las rocas en la base de las cataratas.) (*b*) Calcule el incremento máximo posible en la energía interna de $2{,}55 \times 10^6$ L que caen cada segundo. (Antes de que el agua alcance las cataratas, más de la mitad del agua del río Niágara es derivado a un canal o túnel subterráneo para ser utilizada en plantas hidroeléctricas más allá de las cataratas. Estas plantas generan $4{,}4 \times 10^9$ W. Una sobretensión en una de estas plantas condujo a una parada transitoria de la planta el 9 noviembre de 1965, la cual dejó a 30 millones de personas en el noreste de Estados Unidos y Ontario, Canadá, sin energía durante varias horas.)

2.17. Imagine un sistema aislado dividido en dos partes, 1 y 2, por una pared térmicamente conductora, rígida e impermeable, y suponga que el calor q_1 se transfiere a la parte 1. Utilice la primera ley para mostrar que el flujo de calor para la parte 2 debe ser $q_2 = -q_1$.

2.18. A veces nos encontramos con la notación Δq y Δw para el calor transferido al sistema y para el trabajo realizado durante el proceso. Explique por qué esta notación es incorrecta.

2.19. Explique de qué forma el agua líquida puede pasar de 25 °C y 1 atm a 30 °C y 1 atm en un proceso para el cual $q < 0$.

2.20. La energía potencial almacenada en un muelle es $\frac{1}{2}kx^2$, donde k es su constante de fuerza y x es la distancia de estiramiento del muelle respecto al equilibrio. Suponga que un muelle con $k = 125$ N/m se estira 10,0 cm dentro de un recipiente adiabático con 112 g de agua, y que después se suelta. La masa del muelle es 20 g y su calor específico es 0,30 cal/(g °C). La temperatura inicial del agua es 18,000 °C y su calor específico es 1,00 cal/(g °C). Calcule la temperatura final del agua.

2.21. Considere un sistema encerrado en un cilindro vertical con un pistón sin rozamiento. El pistón consiste en una placa de masa despreciable, a la que se adhiere una masa m cuya sección es la misma que la de la placa. Sobre el pistón se ha hecho el vacío. (*a*) Utilice la conservación de la energía en la forma $dE_{\text{sist}} + dE_{\text{ent}} = 0$ para mostrar que, en un cambio adiabático de volumen, $dE_{\text{sis}} = -mg\,dh - dK_{\text{pist}}$, donde dh es la variación infinitesimal de la altura del pistón, g es la aceleración de la gravedad, y dK_{pist} es la variación infinitesimal de la energía cinética de la masa m. (*b*) Muestre que de la ecuación en (*a*) se obtiene que $w_{\text{irrev}} = -P_{\text{ext}}\,dV - dK_{\text{pist}}$ para el trabajo irreversible realizado sobre el sistema, donde P_{ext} es la presión ejercida por la masa m sobre la placa del pistón.

2.22. Suponga que el sistema del Problema 2.21 está inicialmente en equilibrio con $P = 1{,}000$ bar y $V = 2{,}00$ dm^3. La masa externa m se reduce instantáneamente en un 50 % y se mantiene fija posteriormente, de tal modo que P_{ext} se mantiene a 0,500 bar durante la expansión. Después de experimentar oscilaciones, el pistón alcanza finalmente el reposo. El volumen final del sistema es de 6,00 dm^3. Calcule w_{irrev}.

Sección 2.5

2.23. ¿Verdadero o falso? (*a*) Las cantidades H, U, PV, ΔH y $P\,\Delta V$ tienen todas las mismas dimensiones. (*b*) ΔH es definida sólo para un proceso a presión constante. (*c*) Para un proceso a volumen constante en un sistema cerrado, $\Delta H = \Delta U$.

2.24. ¿Cuál de las siguientes magnitudes tiene dimensiones de energía: fuerza, trabajo, masa, calor, presión, presión por volumen, entalpía, incremento de entalpía, energía interna, fuerza por longitud?

2.25. La función de estado H se solía llamar «contenido calorífico». (*a*) Explique el origen de este nombre. (*b*) ¿Por qué este nombre puede llevar a confusión?

2.26. Hemos mostrado que $\Delta H = q$ para un proceso a presión constante. Considere un proceso en el que P no es constante a lo largo de todo el proceso, pero para el cual las presiones inicial y final son iguales. ¿Es ΔH necesariamente igual a q en este caso? (*Sugerencia*: Una forma de responder a esto es considerar un proceso cíclico.)

2.27. Cierto sistema está rodeado por paredes adiabáticas. El sistema está formado por dos partes 1 y 2. Cada parte está cerrada, se mantiene a P constante, y es capaz de realizar trabajo P-V solamente. Aplique $\Delta H = q_P$ a todo el sistema y a cada parte para mostrar que el flujo de calor entre las partes cumple que $q_1 + q_2 = 0$.

Sección 2.6

2.28. ¿Verdadero o falso? (*a*) C_P es una función de estado. (*b*) C_P es una propiedad extensiva.

2.29. (*a*) Para $CH_4(g)$ a 2000 K y 1 bar, $C_{P,\text{m}} = 94{,}4$ J mol^{-1} K^{-1}. Calcule C_P de 586 g de $CH_4(g)$ a 2000 K y 1 bar. (*b*) Para C(diamante), $C_{P,\text{m}} = 6{,}115$ J mol^{-1} K^{-1} a 25 °C y 1 bar. Calcule c_P y C_P de un diamante de 10,0 carat (1 carat = = 200 mg).

2.30. Para $H_2O(l)$ a 100 °C y 1 atm, $\rho = 0{,}958$ g/cm^3. Calcule el volumen específico de $H_2O(l)$ a 100 °C y 1 atm.

Sección 2.7

2.31. (*a*) ¿Qué función de estado debe mantenerse constante en el experimento de Joule? (*b*) ¿Qué función de estado debe mantenerse constante en el experimento de Joule-Thomson?

2.32. Los valores de μ_{JT} para el aire a temperaturas cercanas a 25 °C y presiones en el intervalo de 0 a 50 bar son razonablemente próximos a 0,2 °C/bar. Estime la temperatura final del gas si 58 g de aire a 25 °C y 50 bar experimen-

calcular TS. Compare sus resultados con la Figura 6.8. El apartado (*c*) es mucho más divertido si se hace en un ordenador o en una calculadora programable.

6.59. Proponga un ejemplo concreto de una reacción entre gases ideales para la cual (*a*) la posición del equilibrio es independiente de la presión; (*b*) la posición del equilibrio es independiente de la temperatura.

6.60. (*a*) Proponga un ejemplo concreto de una mezcla de reacción en fase gaseosa en la cual la fracción molar de uno de los reactivos aumenta cuando la reacción avanza ligeramente hacia la derecha. Si no se le ocurre ningún ejemplo, vea el apartado (*b*) de este problema. (*b*) Para una mezcla reactiva que sólo contiene gases que participan en la reacción, utilice $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ y $dn_i = \nu_i\, d\xi$ [Ec. (4.97)] para demostrar que un cambio infinitesimal dx_i en la fracción molar del gas i debido a un cambio $d\xi$ en el avance de la reacción viene dado por $dx_i = n_{\text{tot}}^{-1}[\nu_i - x_i(\Delta n/\text{mol})]\, d\xi$.

6.61. Rodolfo afirma que la ecuación $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ demuestra que el signo de ΔH° determina si K_P° aumenta o disminuye cuando T aumenta. Mimí afirma que las ecuaciones $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ y $d\,\Delta G^\circ/dT = -\Delta S^\circ$ demuestran que el signo de ΔS° determina si K_P° aumenta o disminuye cuando T aumenta. ¿Quién tiene razón? ¿Qué error cometió la persona equivocada?

6.62. ¿Cuál de las siguientes magnitudes no puede ser nunca negativa? (*a*) $\Delta_r G^\circ$; (*b*) K_P°; (*c*) $\Delta_f G^\circ$; (*d*)

6.63. ¿Verdadero o falso? (*a*) Si $\Delta G^\circ > 0$, es imposible que aparezca ni rastro de productos, cuando la reacción se lleva a cabo a T y P constantes en un sistema cerrado capaz de realizar únicamente trabajo P-V. (*b*) En un sistema cerrado con trabajo P-V únicamente, G siempre alcanza un mínimo en el equilibrio. (*c*) Si aumenta la presión parcial P_i en una mezcla de gases ideales que se mantiene a T constante, entonces aumenta μ_i en la mezcla. (*d*) La adición de un gas reactivo a una mezcla de reacción entre gases ideales desplaza siempre el equilibrio en el sentido en que se consuma parte del gas añadido. (*e*) En un sistema cerrado, S alcanza siempre un máximo en el equilibrio. (*f*) Es posible que la entropía de un sistema cerrado descienda apreciablemente en un proceso irreversible. (*g*) $\Pi_{i=1}^{n} ca_i = c^n \Pi_{i=1}^{n} a_i$. (*h*) La posición del equilibrio en una reacción entre gases ideales es siempre independiente de la presión. (*i*) ΔG° es función de la presión para una reacción entre gases ideales. (*j*) ΔG° es función de la temperatura para una reacción entre gases ideales. (*k*) Para una reacción entre gases ideales con $\Delta n \neq 0$, el cambio en la definición de la presión del estado estándar de 1 atm a 1 bar cambió el valor de K_P° pero no cambió el valor de K_P. (*l*) Para una reacción entre gases ideales a la temperatura T, $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$. (*m*) El potencial químico μ_i de una sustancia i en una fase es función de T, P y x_i, pero siempre es independiente de las fracciones molares $x_{j\neq i}$. (*n*) El potencial químico μ_i del componente i en una mezcla de gases ideales es función de T, P y x_i, pero siempre es independiente de las fracciones molares $x_{j\neq i}$.

Ejemplos

- Numerosos ejemplos desarrollados muestran a los estudiantes cómo resolver los problemas.
- Los ejemplos suelen venir seguidos por un ejercicio (con solución) que permite a los alumnos examinar su capacidad para trabajar con problemas similares.

Ecuaciones

- Las ecuaciones fundamentales que los estudiantes deberían memorizar están marcadas con un asterisco.
- Las condiciones de aplicabilidad de ecuaciones termodinámicas se indican al lado de las mismas.

Problemas

- Se suministra una gran variedad de problemas al final del capítulo, ordenados por secciones.
- Muchas preguntas de verdadero/falso, que implican más razonamiento que cálculo, permiten a los estudiantes comprobar su entendimiento de la sección.

Temperatura (ITS, en sus siglas en inglés) de 1968, obsoleta en la actualidad. Calcule $\Delta_{vap}H_m$ del agua a 60 °C.

Si se aplican las tres aproximaciones que conducen a la Ecuación (7.19), entonces las Ecuaciones (7.20) y (7.22) demuestran que una representación de ln (*P*/torr) frente a 1/*T* será una línea recta con pendiente $-\Delta H_{vap}/R$. Utilizamos el apéndice II del *Quinn* para convertir las temperaturas a la escala ITS-90 (Sec. 1.5). Los datos se introducen en una hoja de cálculo (Fig. 7.8) y se calculan ln (*P*/torr) y 1/*T* en las columnas D y E. Para las columnas B, D y E sólo es necesario escribir las fórmulas de la fila 3; las demás se originan utilizando Copiar y Pegar (o en Excel, arrastrando el rectángulo diminuto en la esquina inferior derecha de la celda seleccionada). Para hacer que Excel calcule los coeficientes *m* y *b* del mejor ajuste por mínimos cuadrados a la recta $y = mx + b$, escoja la opción «Análisis de datos» en el menú «Herramientas» y a continuación escoja «Regresión» en la lista desplegada. (Si no aparece «Análisis de datos» en el menú «Herramientas», escoja «Complementos» en el menú «Herramientas», active la casilla «Herramientas para análisis» y pulse «Aceptar».) En la ventana que aparece, introduzca D3 : D7 en la casilla «Rango Y de entrada», y E3 : E7 en la casilla «Rango X de entrada». Active la opción «Rango de salida» e introduzca una celda como la A14 como celda superior izquierda de los datos de salida del ajuste de mínimos cuadrados. Active la casilla «Gráfico

	A	B	C	D	E	F	G
1	Presión de vapor H20 ec. mín. cuadr						
2	t_{90}/C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P (ajuste exp.)	residuos cuadráticos
3	39.99	313.14	55.364	4.01393	0.003193	55.58574	0.04917
4	49.987	323.137	92.592	4.5282	0.003095	92.37595	0.046677
5	59.984	333.134	149.51	5.00736	0.003002	148.9069	0.363762
6	69.982	343.132	233.847	5.45467	0.002914	233.4571	0.152036
7	79.979	353.129	355.343	5.87308	0.002832	356.7985	2.118484
8						Suma res. Cuadr.	2.73013
9						b	m
10						20.43627	-5141.24

	A	B	C	D	E	F
1	Presión de					
2	t_{90}/C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P (ajuste exp.)
3	=40-0.01	=A3+273.15	55.364	=LN(C3)	=1/B3	=EXP($F$10+$G$10/B
4	=50-0.013	=A4+273.15	92.592	=LN(C4)	=1/B4	=EXP($F$10+$G$10/B
5	=60-0.016	=A5+273.15	149.51	=LN(C5)	=1/B5	=EXP($F$10+$G$10/B
6	=70-0.018	=A6+273.15	233.847	=LN(C6)	=1/B6	=EXP($F$10+$G$10/B
7	=80-0.021	=A7+273.15	355.343	=LN(C7)	=1/B7	=EXP($F$10+$G$10/B
8						Suma res. Cuadr.
9						b
10						20.43627

FIGURA 7.8
Hoja de cálculo para la determinación de $\Delta_{vap}H_m$. La imagen inferior muestra las fórmulas.

Hojas de cálculo y programas de ordenador

- Instrucciones detalladas (Secs. 5.6, 6.4, 6.5, 7.3, 8.5 y 12.11) enseñan a los alumnos a usar una hoja de cálculo para resolver de manera sencilla complejos problemas de química física como los de equilibrios simultáneos.
- Se dan instrucciones para realizar cálculos de química cuántica molecular electrónica (Sec. 20.12).
- Se proporcionan direcciones de Internet para obtener software (en algunos casos gratuitos) para realizar cálculos de equilibrio, cinética y química cuántica (Secciones 5.10, 11.6, 12.11, 17.7 y 20.12).

Temas bioquímicos

- Se han añadido aplicaciones bioquímicas como electroforesis de gel y capilar para la separación de biomoléculas (Sec. 16.6), el uso de fluorescencia en la secuenciación de ADN (Sec. 21.11) y la estimación de factores de bioconcentración de coeficientes de reparto octanol-agua (Sec. 12.7).

EJEMPLO 12.5

Composición de las fases en la zona de dos fases

La Figura 12.18 muestra el diagrama de fases líquido-líquido para el agua (A) y 1-butanol (B) a la presión de vapor del sistema. Calcule el número de moles de cada sustancia en cada fase si 4,0 moles de A y 1,0 moles de B se mezclan a 30 °C.

La fracción global x_B es (1,0 moles)/(5,0 moles) = 0,20. A 30 °C, el punto $x_B = 0{,}20$ pertenece a la región bifásica. Si se dibuja una línea de conjunción a 30 °C a través de la anchura de la zona bifásica, se obtiene la línea RS. Sean α y β las fases presentes. El punto R se encuentra en $x_B^\alpha = 0.02$. El punto S se encuentra en $x_B^\beta = 0{,}48$. Se tiene

$$n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta = x_B^\alpha n^\alpha + x_B^\beta n^\beta$$

$$1{,}0 \text{ mol} = 0{,}02n^\alpha + 0{,}48(5{,}0 - n^\alpha)$$

$$n^\alpha = 3{,}04 \text{ moles}, \qquad n^\beta = 5{,}00 \text{ moles} - 3{,}04 \text{ moles} = 1{,}9_6 \text{ moles}$$

$$n_B^\alpha = x_B^\alpha n^\alpha = 0{,}02(3{,}0_4 \text{ moles}) = 0.06 \text{ moles}$$

$$n_B^\beta = 0{,}48(1{,}9_6 \text{ moles}) = 0{,}94 \text{ moles}$$

$$n_A^\alpha = n^\alpha - n_B^\alpha = 3{,}0_4 \text{ moles} - 0{,}06 \text{ moles} = 2{,}9_8 \text{ moles}$$

$$n_A^\beta = n_A - n_A^\alpha = (4{,}0 - 2{,}9_8) \text{ moles} = 1{,}0_2 \text{ moles}$$

De forma alternativa, se puede usar la ley de la palanca.

EJERCICIO. Resuelva este problema haciendo uso de la ley de la palanca.

EJERCICIO. Repita este ejemplo para 3,0 moles de A y 1,0 moles de B mezclados a 90 °C. (*Respuesta*: $n_A^\alpha = 1{,}3$ moles, $n_B^\alpha = 0{,}02_6$ moles, $n_A^\beta = 1.7$ moles, $n_B^\beta = 0{,}98$ moles.)

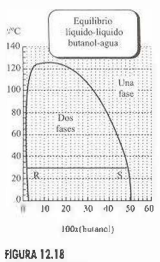


FIGURA 12.18
Diagrama de fases líquido-líquido del sistema butanol-agua a 1 atm.

Coeficientes de reparto. Supongamos que los disolventes A y B son parcialmente miscibles a la temperatura *T* y cuando se mezcla a esa *T* se forman las fases α (una disolución diluida de B en disolvente A) y β (una disolución diluida de A en disolvente B). Si añadimos un soluto *i* al sistema, éste se distribuirá entre las fases α y β para que se satisfaga $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Usando la escala de concentraciones, tenemos [Ec. (10.29)]

$$\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} + RT \ln(\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / c^\circ) = \mu_{c,i}^{\circ,\beta} + RT \ln(\gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta / c^\circ)$$

$$\ln(\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / \gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta) = -(\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} - \mu_{c,i}^{\circ,\beta})/RT$$

$$K_{\text{A,B},i} = \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = \frac{\gamma_{c,i}^\beta}{\gamma_{c,i}^\alpha} \exp[-(\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} - \mu_{c,i}^{\circ,\beta})/RT] \qquad (12.45)$$

La magnitud $K_{\text{A,B},i} = c_i^\alpha / c_i^\beta$ es el **coeficiente de reparto** (o **coeficiente de distribución**) del soluto *i* para los disolventes A y B. (Recuerde las extracciones hechas con el embudo de decantación en el laboratorio de química orgánica.) $K_{\text{A,B},i}$ no es exactamente igual a la razón de solubilidades de *i* en A y B, puesto que las fases α y β no son A puro y B puro. La exponencial en (12.45) es una función de *T*, y

CAPÍTULO

1

TERMODINÁMICA

1.1 QUÍMICA FÍSICA

La **química física** es el estudio de los principios físicos fundamentales que gobiernan las propiedades y el comportamiento de los sistemas químicos.

Un sistema químico puede estudiarse desde un punto de vista microscópico o macroscópico. El punto de vista **microscópico** se basa en el concepto de molécula. El punto de vista **macroscópico** estudia propiedades de la materia en gran escala sin utilizar explícitamente el concepto de molécula. La primera mitad de este libro emplea fundamentalmente el punto de vista macroscópico; la segunda utiliza principalmente el punto de vista microscópico. El término *física química* se refiere a aquellos aspectos de la química física que estudian los fenómenos a escala molecular.

Podemos dividir la química física en cuatro áreas: termodinámica, química cuántica, mecánica estadística y cinética (Fig. 1.1). La **termodinámica** es una ciencia macroscópica que estudia las relaciones entre las diferentes propiedades de equilibrio de un sistema y los cambios que experimentan las propiedades de equilibrio durante los procesos. La termodinámica se estudia en los Capítulos 1 al 14.

Las moléculas, junto con los electrones y núcleos que las componen, no obedecen las leyes de la mecánica clásica. Por el contrario, sus movimientos vienen gobernados por las leyes de la mecánica cuántica (Cap. 18). La **química cuántica**

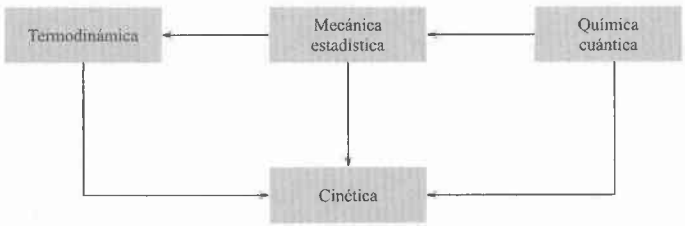


FIGURA 1.1
Las cuatro ramas de la química física. La mecánica estadística constituye el puente entre el punto de vista microscópico de la química cuántica y la aproximación macroscópica de la termodinámica. La cinética utiliza partes de las otras tres ramas.

(Caps. 19 al 21) desarrolla la aplicación de la mecánica cuántica a la estructura atómica, el enlace molecular y la espectroscopia.

La ciencia macroscópica de la termodinámica es una consecuencia de lo que ocurre a nivel molecular (microscópico). Los niveles molecular y microscópico se relacionan mediante una rama de la ciencia llamada **mecánica estadística**. La mecánica estadística justifica las leyes de la termodinámica y permite calcular propiedades termodinámicas macroscópicas a partir de propiedades moleculares. La estudiaremos en los Capítulos 15, 16, 22, 23 y 24.

La **cinética** es el estudio de la velocidad de cambio en procesos tales como las reacciones químicas, la difusión y el flujo de carga en una célula electroquímica. La teoría de las velocidades de los procesos no está tan bien desarrollada como las teorías de la termodinámica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística. La cinética utiliza conceptos importantes de dichas áreas. Los Capítulos 16, 17 y 23 se ocupan de la cinética.

Los principios de la química física constituyen un marco de referencia para todas las ramas de la química.

Los químicos orgánicos utilizan estudios cinéticos para deducir los mecanismos de las reacciones, los cálculos químico-cuánticos para estudiar las estructuras y estabilidades de los intermedios de reacción, las reglas de simetría deducidas de la química cuántica para predecir el curso de muchas reacciones, así como la resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectroscopia infrarroja para determinar la estructura de los compuestos. Los químicos inorgánicos usan la química cuántica y la espectroscopia para estudiar el enlace. Los químicos analíticos usan la espectroscopia para analizar muestras. Los bioquímicos utilizan la cinética para estudiar la velocidad de reacciones catalizadas por enzimas; la termodinámica para estudiar transformaciones de energía biológica, fenómenos de ósmosis y equilibrios de membrana, así como para determinar pesos moleculares de moléculas biológicas; utilizan la espectroscopia para estudiar procesos a escala molecular (por ejemplo, los movimientos intramoleculares en las proteínas se estudian mediante RMN), y utilizan la difracción de rayos X para determinar las estructuras de proteínas y ácidos nucleicos.

Los ingenieros químicos utilizan la termodinámica para predecir la composición de equilibrio de las mezclas de reacción; la cinética para calcular la velocidad con la que se forman los productos, y los principios termodinámicos de los equilibrios de fase para diseñar procedimientos de separación tales como la destilación fraccionada. En geoquímica se usan los diagramas de fase termodinámicos para comprender los procesos que ocurren en la Tierra. La química macromolecular usa la termodinámica, la cinética y la mecánica estadística para investigar la cinética de polimerización, los pesos moleculares de los polímeros, la viscosidad de sus disoluciones y la distribución de conformaciones de una macromolécula.

El término «química física» se utilizó ocasionalmente en el siglo XVIII. Por ejemplo, el poeta, físico y químico ruso Mikhail Lomonosov preparó un curso de química física en 1752. No obstante, fue en 1887 cuando comenzó el reconocimiento generalizado de la química física como disciplina, al fundar Wilhelm Ostwald la revista *Zeitschrift für Physikalishe Chemie*, con J. H. van't Hoff como coeditor. Ostwald investigó el equilibrio químico, la cinética química y las disoluciones, y escribió el primer libro de texto de química física. Fue fundamental al llamar la atención sobre el trabajo pionero de Gibbs en termodinámica química, y fue el primero en nominar a Einstein para el premio Nobel. Sorprendentemente, Ostwald se opuso a la teoría atómica de la materia y no aceptó la existencia de los átomos y las moléculas hasta 1908. Ostwald, Van't Hoff y Arrhenius son reconocidos normalmente como los padres de la química física. (En la novela de Sinclair

Lewis *Arrowsmith*, de 1925, el personaje Max Gottlieb, profesor de una facultad de medicina, proclama que «la química física es poder, es exactitud, es vida».)

En sus primeros años, la investigación en química física se centró sobre todo en el nivel macroscópico. Con el descubrimiento de las leyes de la mecánica cuántica en 1925-1926, el énfasis empezó a desplazarse hacia el nivel molecular. (La revista *Journal of Chemical Physics* se fundó en 1933 como consecuencia del rechazo a publicar artículos teóricos por parte de los editores de la revista *Journal of Physical Chemistry*.) Actualmente, el alcance de la química física se ha visto fuertemente incrementado con la aparición de técnicas experimentales que estudian las propiedades y los procesos a escala molecular, y de ordenadores rápidos que (*a*) procesan y analizan los datos de los experimentos de espectroscopia y cristalografía de rayos X; (*b*) calculan de forma precisa propiedades de moléculas no demasiado grandes, y (*c*) hacen cálculos de simulación en sistemas de cientos de moléculas.

1.2

TERMODINÁMICA

Termodinámica. Comenzamos nuestro estudio de la química física por la termodinámica. La **termodinámica** (de las palabras griegas «calor» y «potencia») es el estudio del calor, el trabajo, la energía y los cambios que provocan en los estados de los sistemas. En un sentido más amplio, la termodinámica estudia las relaciones entre las propiedades macroscópicas de un sistema. La temperatura es una propiedad esencial en la termodinámica, y por eso se define a veces la termodinámica como el estudio de la relación entre la temperatura y las propiedades macroscópicas de la materia.

Estudiaremos la **termodinámica de equilibrio**, que trata con sistemas en equilibrio. (La **termodinámica irreversible** se ocupa de sistemas que no están en equilibrio y de procesos de cambio.) La termodinámica de equilibrio es una ciencia macroscópica e independiente de cualquier teoría sobre la estructura molecular. Estrictamente, la palabra «molécula» no pertenece al vocabulario de la termodinámica. Sin embargo, no vamos a adoptar una actitud purista, sino que utilizaremos a menudo conceptos moleculares que nos ayuden a entender la termodinámica. La termodinámica no es aplicable a sistemas que sólo contienen unas pocas moléculas; un sistema debe constar de un gran número de moléculas para que se pueda tratar termodinámicamente. En este libro, el término «termodinámica» significará siempre termodinámica de equilibrio.

Sistemas termodinámicos. En la termodinámica, a la parte macroscópica del universo objeto de estudio se le llama **sistema**. A las partes del universo que pueden interaccionar con el sistema se les denomina **alrededores**.

Por ejemplo, para estudiar la presión de vapor del agua en función de la temperatura, podríamos poner un recipiente cerrado con agua (donde se haya eliminado el aire) en un baño a temperatura constante, y conectar un manómetro al recipiente para medir la presión (Fig. 1.2). En este caso, el sistema está compuesto por el agua líquida y el vapor de agua dentro del recipiente, y los alrededores son el baño a temperatura constante y el mercurio del manómetro.

Un **sistema abierto** es aquel en el que se puede transferir materia entre el sistema y los alrededores. Un **sistema cerrado** es aquel en el que no es posible tal transferencia de materia. Un **sistema aislado** es el que no interacciona de ninguna forma con sus alrededores. Obviamente, un sistema aislado es un sistema cerrado, pero no todos los sistemas cerrados son aislados. Por ejemplo, en la Figura 1.2 el

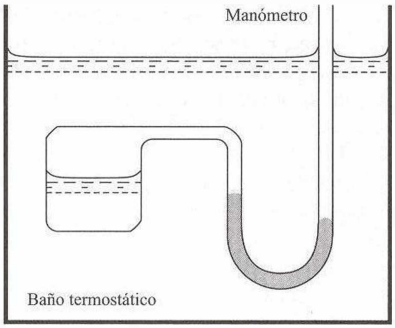


FIGURA 1.2
Un sistema termodinámico y sus alrededores.

sistema de agua líquida más vapor en el recipiente sellado es un sistema cerrado (ya que no puede entrar ni salir materia), pero no aislado (pues puede calentarse o enfriarse con el baño que le rodea, y puede comprimirse o expandirse por medio del mercurio). En un sistema aislado no puede darse transferencia de materia ni de energía entre el sistema y los alrededores. En un sistema cerrado es posible transferir energía, pero no materia, entre el sistema y los alrededores. En uno abierto pueden intercambiarse tanto materia como energía.

Un sistema termodinámico es abierto o cerrado y es aislado o no aislado. La mayor parte de las veces trataremos con sistemas cerrados.

Paredes. Un sistema puede estar separado de sus alrededores por varios tipos de paredes. (En la Figura 1.2, el sistema está separado del baño por las paredes del recipiente.) Una pared puede ser **rígida** o **no rígida** (es decir, móvil). Puede ser **permeable** o **impermeable**, donde el término «impermeable» significa que no permite el paso de materia a su través. Por último, una pared puede ser **adiabática** o **no adiabática**. En lenguaje corriente, una pared adiabática es la que no conduce en absoluto el calor, mientras que una pared no adiabática conduce el calor. Sin embargo, como aún no hemos definido el calor, para desarrollar la termodinámica de forma lógica y correcta hay que definir las paredes adiabáticas y no adiabáticas sin referirse al concepto de calor. Veamos cómo se hace.

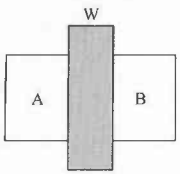


FIGURA 1.3
Sistemas A y B separados por una pared W.

Supongamos que tenemos dos sistemas separados, A y B, en los que se observa que sus propiedades permanecen constantes a lo largo del tiempo. Ponemos entonces A y B en contacto por medio de una pared impermeable y rígida (Fig. 1.3). Si no observamos cambio temporal alguno en las propiedades (por ejemplo, presiones, volúmenes) de los sistemas A y B, sean cuales sean sus valores iniciales, la pared que separa A y B se llama **adiabática**. Si, como es frecuente, se observan cambios con el tiempo en las propiedades de A y B tras ponerlos en contacto a través de una pared rígida e impermeable, entonces esta pared es **no adiabática** o **térmicamente conductora**. (A modo de inciso, cuando dos sistemas a diferentes temperaturas se ponen en contacto a través de una pared térmicamente conductora, el calor pasa del sistema más caliente al más frío, cambiando así las temperaturas y otras propiedades de los dos sistemas; con una pared adiabática, cualquier diferencia de temperatura se mantiene. Como el calor y la temperatura están todavía sin definir, estas observaciones están lógicamente fuera de lugar, pero se han incluido para aclarar las definiciones de paredes adiabáticas y térmicamente conductoras.) Una pared adiabática es una idealización, pero se puede conseguir aproximadamente, por ejemplo, con las paredes dobles de un vaso Dewar o de un termo, que están separadas por un vacío casi absoluto.

En la Figura 1.2 las paredes del recipiente son impermeables (para mantener el sistema cerrado) y térmicamente conductoras (para permitir que la temperatura del sistema se ajuste a la del baño circundante). También son esencialmente rígidas, pero si la interfase entre el vapor de agua y mercurio del manómetro se considera como una «pared», entonces ésta es móvil. Frecuentemente trataremos con un sistema separado de sus alrededores por un pistón, que actúa como una pared móvil.

Un sistema rodeado por una pared rígida, impermeable y adiabática no puede interaccionar con sus alrededores, por lo que es un sistema aislado.

Equilibrio. La termodinámica de equilibrio estudia sistemas en **equilibrio**. Un sistema aislado está en equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas permanecen constantes en el tiempo. Un sistema no aislado está en equilibrio si se cumplen las dos condiciones siguientes: (*a*) Las propiedades macroscópicas del sistema permanecen constantes a lo largo del tiempo; (*b*) cuando se suprime el contacto entre el sistema y sus alrededores no hay cambio alguno en las propiedades del sistema. Si se cumple la condición (*a*) pero no la (*b*), el sistema está en un *estado estacionario*. Un ejemplo de estado estacionario es una barra de metal en contacto por un extremo con una masa grande a 50 °C y por el otro con otra masa similar a 40 °C. Después de que ha pasado un tiempo suficientemente largo, la barra de metal cumple la condición (*a*); se establece un gradiente uniforme de temperatura a lo largo de ella. Sin embargo, si retiramos la barra del contacto con sus alrededores, la temperatura de sus partes cambia hasta que toda la barra adquiere una temperatura homogénea de 45 °C.

El concepto de equilibrio puede concretarse en los tres tipos siguientes. Para que exista **equilibrio mecánico**, tanto las fuerzas que actúan sobre el sistema como las existentes en su interior deben estar equilibradas; en consecuencia, no existe aceleración del sistema, y no hay turbulencias en su interior. Para que exista **equilibrio material** no deben existir reacciones químicas globales en el sistema, ni haber transferencia neta de materia desde una parte del sistema a otra o entre el sistema y sus alrededores; las concentraciones de las especies químicas en las distintas zonas del sistema son constantes con el tiempo. Por último, para que se dé el **equilibrio térmico** entre un sistema y sus alrededores no debe existir variación en las propiedades del sistema o de los alrededores cuando están separados por una pared térmicamente conductora. De igual forma, podemos insertar una pared de este tipo entre dos partes de un sistema para ver si ambas están en equilibrio térmico entre sí. En el equilibrio termodinámico deben existir los tres tipos de equilibrio.

Propiedades termodinámicas. ¿Qué propiedades utiliza la termodinámica para caracterizar un sistema en equilibrio? Claramente, debe especificarse la **composición**. Esto puede hacerse estableciendo la masa de cada una de las especies químicas presentes en cada fase. El **volumen** V es una propiedad del sistema. La presión P es otra variable termodinámica. La **presión** se define como la magnitud de la fuerza perpendicular por unidad de área ejercida por el sistema sobre sus alrededores:

$$P \equiv F/A \qquad (1.1)^*$$

donde F es la magnitud de la fuerza perpendicular ejercida sobre una pared separadora de área A. El símbolo $\equiv$ indica una definición. *Las ecuaciones con un*

asterisco después de su número deberían memorizarse. La presión es un escalar, no un vector. Para un sistema en equilibrio mecánico, la presión en todo el sistema es uniforme e igual a la presión de sus alrededores. (No consideramos el efecto del campo gravitatorio de la Tierra, que produce un leve aumento de la presión al ir de arriba hacia abajo en el sistema.) Si actúan sobre el sistema campos eléctricos o magnéticos externos, las intensidades del campo son variables termodinámicas; no vamos a considerar sistemas con tales campos. Más tarde se definirán nuevas propiedades termodinámicas (como temperatura, energía interna, entropía).

Una propiedad termodinámica **extensiva** es aquella cuyo valor es igual a la suma de los valores correspondientes a diferentes partes del sistema. Así, si dividimos un sistema en partes, la masa del sistema es igual a la suma de las masas de cada una de las partes; la masa es una propiedad extensiva. Lo mismo pasa con el volumen. Las propiedades que no dependen de la cantidad de materia en el sistema se denominan **intensivas**. La densidad y la presión son ejemplos de propiedades intensivas. Podemos tomar una gota de agua o una piscina llena de agua, y ambos sistemas tendrán la misma densidad.

Si cada propiedad macroscópica intensiva es constante a lo largo de un sistema, éste es **homogéneo**. Cuando un sistema no es homogéneo, puede constar de una serie de partes que sí lo son. Una parte homogénea de un sistema se denomina **fase**. Por ejemplo, si el sistema consiste en un cristal de AgBr en equilibrio con una disolución acuosa de dicha sal, el sistema tiene dos fases: el AgBr sólido y la disolución. Una fase puede constar de varias partes separadas. Por ejemplo, en un sistema formado por varios cristales de AgBr en equilibrio con una disolución acuosa, todos los cristales son parte de la misma fase. Fíjese que la definición de «fase» no hace referencia a sólidos, líquidos o gases. Un sistema puede ser enteramente líquido (o enteramente sólido) y tener más de una fase. Por ejemplo, un sistema compuesto por los líquidos casi inmiscibles H_2O y CCl_4 tiene dos fases. Un sistema compuesto de los sólidos diamante y grafito tiene dos fases.

Un sistema formado por dos o más fases es **heterogéneo**.

La **densidad** ρ (rho) de una fase de masa m y volumen V es

$$\rho \equiv m/V \qquad (1.2)^*$$

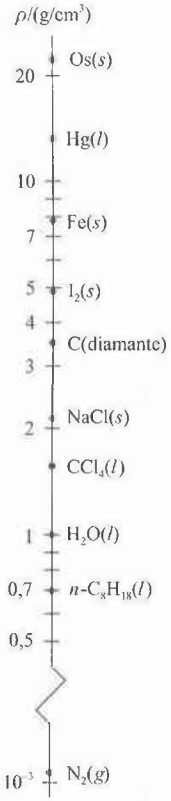


FIGURA 1.4
Densidades a 25 °C y 1 atm. La escala es logarítmica.

En la Figura 1.4 se muestran algunas densidades a temperatura y presión ambiente. Los símbolos *s*, *l* y *g* indican sólido, líquido y gas.

Suponga que el valor de cada propiedad termodinámica de un cierto sistema termodinámico es igual al valor de la propiedad correspondiente en un segundo sistema. Entonces se dice que los sistemas están en el mismo **estado termodinámico**. El estado de un sistema termodinámico se define especificando los valores de sus propiedades termodinámicas. Sin embargo, no es necesario detallar todas las propiedades para definir el estado. Hay un número mínimo de ellas que determinan los valores de todas las demás. Por ejemplo, suponga que tomamos 8,66 g de H_2O pura a la presión de 1 atm (atmósfera) y a 24 °C. Se observa que en ausencia de campos externos todas las propiedades restantes (volumen, capacidad calorífica, índice de refracción, etc.) están fijadas. (Esta afirmación ignora la posible existencia de fenómenos de superficie, que se considerarán en el Capítulo 13.) Dos sistemas termodinámicos, cada uno consistente en 8,66 g de H_2O a 24 °C y 1 atm, están en el mismo estado termodinámico. Los experimentos muestran que en un sistema formado por una única fase con cantidades fijas de sustancias no reactivas, la especificación de dos propiedades termodinámicas adicionales

suele ser suficiente para determinar su estado termodinámico, en el supuesto de que no haya campos externos y de que los efectos de superficie sean despreciables.

Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado tiene un valor concreto para cada variable termodinámica. Por eso, estas variables se llaman también **funciones de estado**, puesto que sus valores son función del estado del sistema. El valor de una función de estado depende sólo del estado actual de un sistema y no de su historia anterior. No importa si los 8,66 g de agua a 1 atm y 24 °C se obtuvieron fundiendo hielo y calentando el agua, o condensando vapor y enfriando el agua.

1.3

TEMPERATURA

Suponga dos sistemas, separados por una pared móvil, que están en equilibrio mecánico entre sí. Por este hecho, todas las fuerzas están equilibradas y cada sistema ejerce una fuerza igual y de sentido contrario sobre la pared de separación. Es decir, cada sistema ejerce la misma presión sobre esta pared. Los sistemas en equilibrio mecánico entre sí tienen la misma presión. ¿Qué ocurre con los sistemas que están en equilibrio térmico entre sí (Sec. 1.2)?

Del mismo modo que los sistemas en equilibrio *mecánico* tienen una *presión* común, parece razonable suponer que exista alguna propiedad termodinámica común a los sistemas en equilibrio *térmico*. Esta propiedad es la que *definimos* como **temperatura**, cuyo símbolo es θ (theta). Por definición, *dos sistemas en equilibrio térmico entre sí tienen la misma temperatura; dos sistemas que no están en equilibrio térmico entre sí tienen temperaturas diferentes.*

Aunque hemos introducido la existencia de la temperatura como una función de estado que determina si dos sistemas están o no en equilibrio térmico, necesitamos evidencia experimental de que tal función de estado existe. Suponga que los sistemas A y B están en equilibrio térmico entre sí cuando se ponen en contacto por medio de una pared térmicamente conductora. De manera similar, consideremos que los sistemas B y C están también en equilibrio térmico entre sí. Según nuestra definición de temperatura, asignaríamos la misma temperatura a A y B ($\theta_A = \theta_B$) y la misma temperatura a B y C ($\theta_B = \theta_C$). Por tanto, los sistemas A y C tendrían la misma temperatura ($\theta_A = \theta_C$), y esperaríamos encontrar A y C en equilibrio térmico al ponerlos en contacto mediante una pared térmicamente conductora. Si A y C no estuvieran en equilibrio térmico entre sí, entonces nuestra definición de temperatura sería inválida. Sin embargo, es un hecho experimental que

Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero lo están entre sí.

Esta generalización de la experiencia es la *ley cero de la termodinámica.* Se denomina así porque se entendió que la ley cero era necesaria para el desarrollo de la termodinámica sólo después de que la primera, segunda y tercera leyes hubieran sido formuladas. Además, el enunciado de la ley cero precede lógicamente a las otras tres. La ley cero nos permite afirmar la existencia de la temperatura como una función de estado.

Después de definir la temperatura, ¿cómo la medimos? Por supuesto, usted está familiarizado con el proceso de poner un termómetro de mercurio líquido en contacto con un sistema, esperar hasta que el cambio de volumen del mercurio cesa (lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio térmico entre el sistema y el

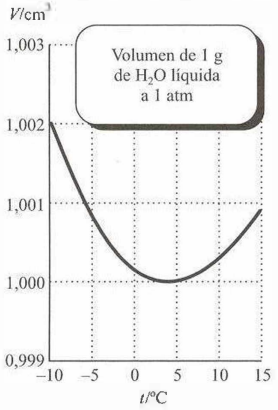


FIGURA 1.5
Variación de volumen de 1 g de agua a 1 atm frente a la temperatura. Por debajo de 0 °C, el agua está subenfriada (Sec. 7.4).

termómetro) y leer la escala del termómetro. Analicemos lo que ocurre en el proceso descrito.

Para establecer una escala de temperatura, elegimos primero un sistema de referencia r, que llamamos **termómetro**. Para simplificar, se escoge un sistema r homogéneo con una composición y una presión fijas. Además, requerimos que la sustancia del termómetro se dilate siempre al calentarla. Esta condición asegura que a una presión dada el volumen del termómetro r definirá el estado del sistema r de forma única —dos estados de r con volúmenes diferentes a presión fija no están en equilibrio térmico y corresponden a temperaturas diferentes. El agua líquida no es apropiada para un termómetro, puesto que a 1 atm se contrae al calentarla por debajo de 4 °C y se dilata por encima de 4 °C (Fig. 1.5). El agua a 1 atm y 3 °C tiene el mismo volumen que el agua a 1 atm y 5 °C, por lo que el volumen del agua no puede usarse para medir la temperatura. El mercurio líquido siempre se dilata cuando se calienta, por lo que escogemos una cantidad fija de mercurio líquido a una presión de 1 atm como nuestro termómetro.

Ahora asignamos un valor numérico diferente de la temperatura θ a cada volumen V_r del termómetro r. La forma de hacer esta asignación es arbitraria. El procedimiento más simple consiste en tomar θ como una función lineal de V_r. Por lo tanto, *definimos* la temperatura como $\theta \equiv aV_r + b$, donde V_r es el volumen de una cantidad fija de mercurio líquido a 1 atm de presión y a y b son constantes, con un valor positivo de a (para que los estados que producen una sensación fisiológica de más calor tengan mayores valores de θ). Una vez que se han especificado a y b, una medida del volumen V_r del termómetro da su temperatura θ.

El mercurio de nuestro termómetro se coloca en un recipiente de vidrio, que consiste en un bulbo conectado a un tubo estrecho. Sea A el área de la sección transversal del tubo, y supongamos que el mercurio sube hasta una altura l en el tubo. El volumen de mercurio es igual a la suma de los volúmenes de mercurio en el bulbo y en el tubo, de forma que:

$$\theta \equiv aV_r + b = a(V_{\text{bulbo}} + Al) + b = aAl + (aV_{\text{bulbo}} + b) \equiv cl + d \qquad (1.3)$$

donde c y d son constantes definidas como $c \equiv aA$ y $d \equiv aV_{\text{bulbo}} + b$.

Para fijar c y d, definimos la temperatura de equilibrio entre el hielo puro y el agua líquida saturada de aire a la presión de 1 atm como 0 °C (donde la C significa «centígrado»), y definimos la temperatura de equilibrio entre el agua líquida pura y el vapor de agua a 1 atm (el punto de ebullición normal del agua) como 100 °C. Estos son los denominados *puntos de hielo* y *de vapor*. Como nuestra escala es lineal con la longitud de la columna de mercurio, marcamos 100 intervalos iguales entre 0 y 100 °C y extendemos las marcas por encima y por debajo de estas temperaturas.

Con el termómetro que acabamos de definir podemos determinar ahora la temperatura de cualquier sistema B. Para hacerlo ponemos en contacto el sistema B con el termómetro, esperamos a que se alcance el equilibrio térmico y medimos entonces la temperatura del termómetro en la escala graduada. Como B está en equilibrio térmico con el termómetro, su temperatura es la que se ha leído en el mismo.

Observe la forma completamente arbitraria de definir nuestra escala. Ésta depende de las propiedades de expansión de una sustancia particular, el mercurio líquido. Si hubiéramos escogido etanol en lugar de mercurio como fluido termométrico, las temperaturas en la escala del etanol mostrarían pequeñas diferencias respecto a la escala del mercurio. Además, en este momento no tenemos ningún

motivo, aparte de la simplicidad, para elegir una relación lineal entre la temperatura y el volumen de mercurio. También hubiéramos podido escoger una variación de θ de la forma $aV_r^2 + b$. La temperatura es un concepto fundamental de la termodinámica, y uno piensa lógicamente que sería conveniente definirla de forma menos arbitraria. Parte de la arbitrariedad se eliminará en la Sección 1.5, donde se define la escala de temperatura del gas ideal. Finalmente, en la Sección 3.6 definiremos la escala de temperatura más fundamental, la escala termodinámica. La escala centígrada de mercurio definida en esta sección no es de uso corriente en el ámbito científico, pero la emplearemos hasta que definamos una escala mejor en la Sección 1.5.

Sean los sistemas A y B, que tienen la misma temperatura ($\theta_A = \theta_B$), y los sistemas B y C con temperaturas diferentes ($\theta_B \neq \theta_C$). Suponga que establecemos una segunda escala de temperatura utilizando un fluido distinto para nuestro termómetro y asignando valores de la temperatura de una forma diferente. Aunque los valores numéricos de las temperaturas de los sistemas A, B y C en la segunda escala diferirán de los de la primera, se deduce de la ley cero que en la segunda escala A y B seguirán teniendo la misma temperatura, mientras que B y C tendrán temperaturas diferentes. Por lo tanto, aunque los valores numéricos en cualquier escala de temperatura sean arbitrarios, la ley cero nos asegura que la escala de temperatura cumple su función al indicar si dos sistemas están en equilibrio térmico.

Puesto que virtualmente todas las propiedades físicas cambian con la temperatura, pueden usarse otras propiedades además del volumen para medir la temperatura. Así, en un *termómetro de resistencia* se mide la resistencia eléctrica de un hilo metálico. Un *termístor* (utilizado como termómetro digital para medir la fiebre) se basa en la dependencia con la temperatura de la resistencia eléctrica de un óxido metálico semiconductor. Un *termopar* hace uso de la diferencia de potencial eléctrico entre dos metales distintos en contacto (Fig. 14.4), propiedad que depende de la temperatura. Las temperaturas muy altas se pueden medir con un *pirómetro óptico*, que analiza la emisión de luz de un sólido caliente. La distribución en intensidad y longitud de onda de esta emisión depende de la temperatura del cuerpo emisor (Fig. 18.1*b*), lo que permite determinar la temperatura del sólido (véase *Quinn*, cap. 7; las referencias con el nombre del autor en cursiva se encuentran en la Bibliografía).

La temperatura es una propiedad abstracta que no se mide directamente. En su lugar, medimos alguna propiedad alternativa (por ejemplo el volumen, la resistencia eléctrica o la radiación emitida) cuyo valor depende de la temperatura y (utilizando la definición de la escala de temperatura y el calibrado de la propiedad medida en esa escala) deducimos un valor de la temperatura a partir de la propiedad medida.

La termodinámica es una ciencia macroscópica y no explica el significado molecular de la temperatura. Veremos en la Sección 15.3 que un aumento de temperatura corresponde a un aumento de la energía cinética molecular media, suponiendo que la escala de temperatura se haya elegido para asignar temperaturas mayores a estados más calientes.

1.4

EL MOL

Revisamos ahora el concepto de mol, que se utiliza en termodinámica química.

El cociente entre la masa promedio de los átomos de un elemento y la masa de un cierto patrón escogido se llama **peso atómico** o **masa atómica relativa** A_r

de dicho elemento (la *r* indica «relativo»). El patrón que se utiliza desde 1961 es $\frac{1}{12}$ de la masa del isótopo ^{12}C. Por lo tanto, el peso atómico del ^{12}C es exactamente 12, por definición. El cociente entre la masa promedio de las moléculas de una sustancia y $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de ^{12}C se denomina **peso molecular** o **masa molecular relativa** M_r de esa sustancia. Decir que el peso molecular del H_2O es 18,015 significa que una molécula de agua tiene por término medio una masa que es 18,015/12 veces la masa de un átomo de ^{12}C. Decimos «por término medio» para reconocer la existencia de diferentes isótopos naturales de H y O. Como los pesos atómicos y moleculares son masas *relativas*, estos «pesos» son números adimensionales. Para un compuesto iónico, la masa de una unidad fórmula sustituye a la masa de una molécula en la definición del peso molecular. Por ejemplo, decimos que el peso molecular del NaCl es 58,443, aunque no hay moléculas individuales de NaCl en un cristal de dicha sustancia.

El número de átomos de ^{12}C contenidos en exactamente 12 g de ^{12}C se llama **número de Avogadro**. Las medidas experimentales (Sec. 19.2) proporcionan un valor del número de Avogadro igual a $6{,}02 \times 10^{23}$. Una cantidad de átomos de ^{12}C igual al número de Avogadro tiene una masa de 12 g exactamente. ¿Cuál será la masa de un número de Avogadro de átomos de hidrógeno? El peso atómico del hidrógeno es 1,0079, por lo que cada átomo de H tiene una masa de 1,0079/12 veces la masa de un átomo de ^{12}C. Como tenemos igual número de átomos de H que de ^{12}C, la masa total de hidrógeno es 1,0079/12 veces la masa total de átomos de ^{12}C, es decir (1,0079/12)(12 g) = 1,0079 g; esta masa en gramos es numéricamente igual al peso atómico del hidrógeno. El mismo razonamiento demuestra que un número de Avogadro de átomos de cualquier elemento tiene una masa de A_r gramos, donde A_r es el peso atómico del elemento. De manera análoga, un número de Avogadro de moléculas de una sustancia cuyo peso molecular es M_r tendrá una masa de M_r gramos.

La masa promedio de un átomo o una molécula se denomina **masa atómica** o **masa molecular**. Las masas moleculares suelen expresarse en **unidades de masa atómica** (uma), siendo 1 uma la doceava parte de la masa de un átomo de ^{12}C. Con esta definición, la masa atómica del C es 12,011 uma y la masa molecular del H_2O es 18,015 uma. Como 12 g de ^{12}C contienen $6{,}02 \times 10^{23}$ átomos, la masa de un átomo de ^{12}C es (12 g)/$(6{,}02 \times 10^{23})$ y 1 uma = (1 g)/$(6{,}02 \times 10^{23}) = 1{,}66 \times 10^{-24}$ g. La cantidad de 1 uma se denomina 1 dalton entre los bioquímicos, que expresan las masas moleculares en daltons.

Un **mol** de una sustancia se define como la cantidad de ésta que contiene un número de Avogadro de entidades elementales. Por ejemplo, un mol de átomos de hidrógeno contiene $6{,}02 \times 10^{23}$ átomos de H; un mol de moléculas de agua contiene $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O. Hemos mostrado anteriormente en esta sección que si $M_{r,i}$ es el peso molecular de la especie *i*, entonces la masa de un mol de especie *i* es igual a $M_{r,i}$ gramos. A la masa por mol de una sustancia pura se le llama su **masa molar** M. Por ejemplo, para el H_2O, M = 18,015 g/mol. La masa molar de la sustancia *i* viene dada por

$$M_i \equiv \frac{m_i}{n_i} \qquad (1.4)^*$$

donde m_i es la masa de sustancia *i* en una muestra y n_i es el número de moles de *i* en la misma. La masa molar M_i y el peso molecular $M_{r,i}$ de *i* se relacionan por $M_i = M_{r,i} \times 1$ g/mol, donde $M_{r,i}$ es un número adimensional.

Tras la Ecuación (1.4), se llamó a n_i «el número de moles» de la especie i. Estrictamente hablando, esto es incorrecto. En las unidades del SI recomendadas oficialmente (Sec. 2.1), se considera la **cantidad de sustancia** (también llamada **cantidad química**) como una de las magnitudes físicas fundamentales (junto con la masa, la longitud, el tiempo, etc.), y la unidad de esta cantidad física es el mol. Al igual que la unidad de masa en el SI es el kilogramo, la unidad de la cantidad de sustancia en el SI es el mol. Lo mismo que el símbolo m_i representa la masa de sustancia i, el símbolo n_i indica la cantidad de sustancia i. La cantidad m_i no es un número puro, sino un número de veces una unidad de masa; por ejemplo, m_i podría ser 4,18 kg (4,18 kilogramos). De la misma forma, n_i no es un número puro, sino un número de veces una unidad de cantidad de sustancia; por ejemplo, n_i podría ser 1,26 mol (1,26 moles). Así, la afirmación correcta es que n_i es la cantidad de sustancia i. El número de moles de i es un número puro e igual a n_i/mol, ya que n_i tiene un factor de 1 mol incluido.

Puesto que el número de Avogadro es el número de moléculas en un mol, el número de moléculas N_i de la especie i en el sistema es

$$N_i = (n_i/\text{mol}) \cdot (\text{número de Avogadro})$$

donde n_i/mol es el número de moles de la especie i en el sistema. La cantidad (número de Avogadro)/mol se denomina **constante de Avogadro**, N_A. Tenemos

$$N_i = n_i N_A \qquad \text{donde } N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \tag{1.5}*$$

El número de Avogadro es un número puro, en tanto que la constante de Avogadro tiene unidades de mol^{-1}.

La Ecuación (1.5) se aplica a todo tipo de partículas elementales, ya sean átomos, moléculas, iones, radicales, electrones, fotones, etc. Escrita en la forma $n_i = N_i/N_A$, la Ecuación (1.5) define la cantidad de sustancia n_i de especie i. En esta ecuación, N_i es el número de entidades elementales de la especie i.

Si un sistema contiene n_i moles de la especie química i y n_{tot} es el número total de moles de todas las especies presentes, se define la **fracción molar** x_i de la especie i como

$$x_i \equiv n_i/n_{\text{tot}} \tag{1.6}*$$

La suma de las fracciones molares de todas las especies es igual a la unidad; $x_1 + x_2 + \cdots = n_1/n_{\text{tot}} + n_2/n_{\text{tot}} + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots)/n_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}/n_{\text{tot}} = 1$.

1.5

GASES IDEALES

Las leyes de la termodinámica son generales y no hacen referencia a la naturaleza específica del sistema estudiado. Antes de estudiar estas leyes, vamos a describir las propiedades de un tipo particular de sistema, concretamente un gas ideal. Podremos entonces ilustrar la aplicación de las leyes termodinámicas a este tipo de sistemas. Los gases ideales proporcionan también la base para definir una escala de temperatura más fundamental que la escala del mercurio líquido de la Sección 1.3.

Ley de Boyle. Boyle investigó en 1662 la relación entre la presión y el volumen de los gases, y encontró que para una cantidad fija de gas a una temperatura constante, P y V son inversamente proporcionales:

$$PV = k \qquad \theta, m \text{ constantes} \tag{1.7}$$

donde k es una constante y m es la masa del gas. Una investigación cuidadosa revela que la ley de Boyle se cumple en los gases reales sólo de forma aproximada, y que las desviaciones de la ley se aproximan a cero en el límite de presión cero. La Figura 1.6*a* muestra algunas curvas experimentales de P frente a V para 28 g de N_2 a dos temperaturas. En la Figura 1.6*b* se representa PV frente a P para 28 g de N_2. Observe el comportamiento casi constante de PV a bajas presiones (por debajo de 10 atm) y las importantes desviaciones respecto a la ley de Boyle a altas presiones.

Fíjese también cómo se han nombrado los ejes en la Figura 1.6. La cantidad P es igual a un número adimensional multiplicado por una unidad; por ejemplo, P podría ser 4,0 atm = 4,0 × 1 atm. Por lo tanto, P/atm (donde la barra significa «dividido por») es un número adimensional y los números de las escalas de los ejes son adimensionales. Si P = 4,0 atm, entonces P/atm = 4,0. (Si en una tabla hay una columna con el encabezamiento 10^3 P/atm, un número 5,65 en esta columna significa que 10^3 P/atm = 5,65, y mediante operaciones sencillas se obtiene $P = 5{,}65 \times 10^{-3}$ atm.)

La ley de Boyle puede entenderse considerando que un gas consiste en un número enorme de moléculas moviéndose de forma prácticamente independiente unas respecto a otras. La presión ejercida por el gas se debe a los choques de las moléculas contra las paredes. Si se reduce el volumen, las moléculas chocan con las paredes con más frecuencia, y por consiguiente aumenta la presión. Deduciremos la ley de Boyle partiendo de un punto de vista molecular en el Capítulo 15, usando un modelo del gas compuesto por partículas puntuales sin interacción mutua. En realidad, las moléculas del gas ejercen fuerzas entre sí, por lo que la ley de Boyle no se cumple con exactitud. En el límite de densidad cero (que se alcanza cuando la presión tiende a cero o cuando la temperatura tiende a infinito), las moléculas del gas están infinitamente separadas unas de otras, las fuerzas

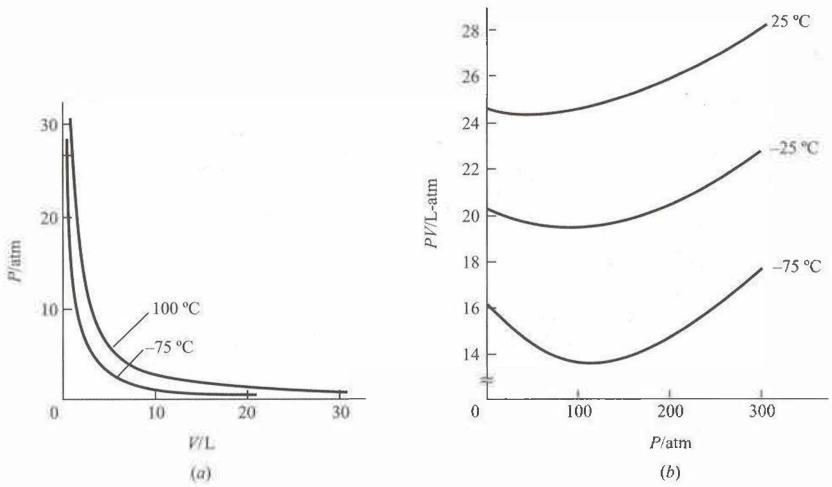


FIGURA 1.6
Representaciones de (*a*) P frente a V y (*b*) PV frente a P para 1 mol de N_2 gaseoso a temperatura constante.

entre las moléculas se anulan y la ley de Boyle se cumple exactamente. Decimos que en el límite de densidad cero el gas se convierte en **ideal**.

Unidades de presión y volumen. Según la definición $P \equiv F/A$ [Ec. (1.1)], la presión tiene dimensiones de fuerza entre superficie. En el sistema SI (Sec. 2.1), sus unidades son newtons por metro cuadrado (N/m^2), también llamados **pascales** (Pa):

$$1 \text{ Pa} \equiv 1 \text{ N/m}^2 \qquad \textbf{(1.8)*}$$

Como 1 m^2 es una superficie grande, el pascal es una unidad de presión demasiado pequeña, y se usan con frecuencia sus múltiplos, el kilopascal (kPa) y el megapascal (MPa): 1 kPa $\equiv 10^3$ Pa y 1 MPa = 10^6 Pa.

Los químicos acostumbran a manejar otras unidades. Un **torr** (o 1 mm Hg) es la presión que ejerce a 0 °C una columna de mercurio de 1 mm de altura cuando el campo gravitatorio tiene su valor estándar $g = 980{,}665$ cm/s^2. La fuerza ejercida hacia abajo por el mercurio es igual a su masa m multiplicada por g. Así, una columna de mercurio de altura h, masa m, sección transversal A, volumen V y densidad ρ ejerce una presión P dada por

$$P = F/A = mg/A = \rho Vg/A = \rho Ahg/A = \rho gh \qquad (1.9)$$

La densidad del mercurio a 0 °C y 1 atm es 13,5951 g/cm^3. Pasando esta densidad a kg/m^3 y usando (1.9) con $h = 1$ mm, tenemos

$$1 \text{ torr} = \left(13{,}5951 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)\left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}\right)\left(\frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^3 (9{,}80665 \text{ m/s}^2)\ (10^{-3} \text{ m})$$

$$1 \text{ torr} = 133{,}322 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 133{,}322 \text{ N/m}^2 = 133{,}322 \text{ Pa}$$

ya que 1 N = 1 kg m s^{-2} [Ec. (2.7)]. Una **atmósfera** (atm) se define exactamente como 760 torr:

$$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ torr} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} \qquad (1.10)$$

Otra unidad de presión muy utilizada es el **bar**:

$$1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa} = 0{,}986923 \text{ atm} = 750{,}062 \text{ torr} \qquad (1.11)$$

El bar es ligeramente menor que 1 atm. La aproximación

$$1 \text{ bar} \approx 750 \text{ torr} \qquad \textbf{(1.12)*}$$

será en general suficientemente exacta para nuestros propósitos (Fig. 1.7).

Para el volumen se suelen utilizar como unidades el centímetro cúbico (cm^3), el decímetro cúbico (dm^3), el metro cúbico (m^3) y el litro (L o l). El litro se definió originalmente como el volumen de 1000 g de agua a 3,98 °C y 1 atm de presión. Esto hacía que un litro fuera igual a 1000,028 cm^3. Sin embargo, en 1964 el **litro** se redefinió como exactamente 1000 cm^3. Un litro es igual a 10^3 cm^3 = 10^3 $(10^{-2}$ m$)^3$ = 10^{-3} m^3 = $(10^{-1}$ m$)^3$ = 1 dm^3, donde un decímetro (dm) es igual a 0,1 m.

$$1 \text{ litro} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 \qquad \textbf{(1.13)*}$$

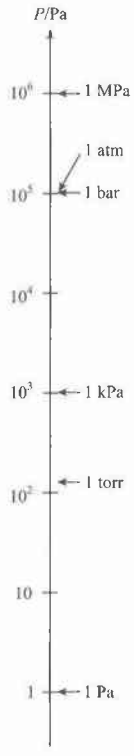


FIGURA 1.7
Unidades de presión. La escala es logarítmica.

Medida de la presión. Las presiones moderadas se miden con un *manómetro*, un tubo en forma de U lleno de mercurio. Otros tipos de dispositivo se emplean para medir presiones pequeñas. Un *manómetro termopar* usa un termopar para medir la temperatura de un hilo de alambre calentado que se coloca en el gas cuya presión se quiere medir. A bajas presiones, la velocidad con la que el gas conduce el calor del alambre es proporcional a la presión del gas (véase la Sección 16.2), por lo que la temperatura del alambre depende de la presión del gas. El manómetro termopar se calibra con un *manómetro McLeod*. En este último, un volumen considerable de gas a baja presión se comprime hasta un volumen mucho menor, donde se mide la presión. Se aplica entonces la ley de Boyle para determinar la presión original. Las presiones altas se pueden medir con un *manómetro Bourdon*, que consiste en un tubo de metal hueco en forma de C o espiral, cerrado por uno de sus extremos. La presión del fluido dentro del tubo tiende a enderezarlo y mueve un indicador en un dial. El manómetro de Bourdon se calibra mediante un fluido confinado por un pistón sobre el que se colocan pesos conocidos. Los manómetros de Bourdon se emplean en las válvulas reguladoras de salida de los cilindros de gas comprimido.

Ley de Charles. Charles (1787) y Gay-Lussac (1802) midieron la expansión térmica de los gases y encontraron un aumento lineal del volumen con la temperatura (medida en la escala centígrada del mercurio) a presión constante y para una cantidad fija de gas:

$$V = a_1 + a_2\theta \qquad P, m \text{ constantes} \tag{1.14}$$

donde a_1 y a_2 son constantes. Por ejemplo, la Figura 1.8 muestra la relación observada entre V y θ para 28 g de N_2 a varias presiones. Fíjese en la casi linealidad de las curvas, que corresponden a presiones bajas. El significado de la ley de Charles consiste simplemente en que las expansiones térmicas (dilataciones) de los gases y del mercurio líquido son muy similares. La explicación molecular de la ley de Charles radica en que un aumento de temperatura en un gas hace que las moléculas se muevan más rápidamente y choquen con las paredes con mayor fuerza y frecuencia. Por consiguiente, el volumen debe aumentar si la presión permanece constante.

La escala de temperatura absoluta del gas ideal. La ley de Charles (1.14) se cumple con más exactitud en el límite de presión cero; pero incluso en este límite los gases todavía muestran pequeñas desviaciones respecto a la Ecuación (1.14). Estas desviaciones se deben a pequeñas diferencias entre el comportamiento de la expansión térmica en los gases ideales y en el mercurio líquido, que es la base de la escala de temperatura θ. Sin embargo, en el límite de presión cero las desviaciones respecto a la ley de Charles son las *mismas* para gases diferentes. En este

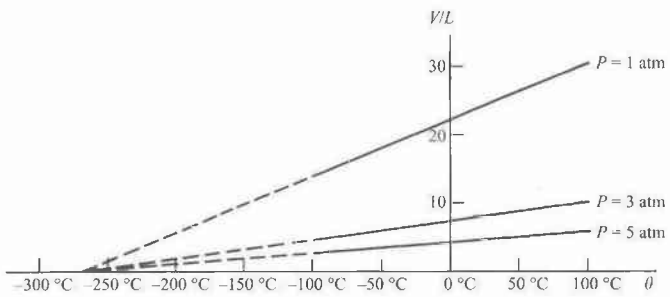


FIGURA 1.8
Representaciones del volumen frente a la temperatura centígrada para 1 mol de N_2 gaseoso a presión constante.

límite, todos los gases muestran el mismo comportamiento de la temperatura frente al volumen a presión constante.

La extrapolación a baja temperatura de las curvas V frente a θ del N_2 a baja presión en la Figura 1.8 muestra que todas ellas cortan al eje θ en el mismo punto, aproximadamente −273° en la escala centígrada del mercurio. Además, el mismo tipo de extrapolación para cualquier otro gas, no sólo el N_2, demuestra que las curvas cortan al eje θ en −273°. A esta temperatura, se predice que cualquier gas ideal debe tener volumen cero. (Por supuesto, el gas real se licuará antes de alcanzar esta temperatura, y la ley de Charles ya no se cumplirá.)

Como se ha observado anteriormente, todos los gases tienen el mismo comportamiento de temperatura frente a volumen en el límite de presión cero. Por lo tanto, para obtener una escala de temperatura que sea independiente de las propiedades de una sustancia concreta, definiremos una escala de temperatura T del gas ideal con la condición de que el comportamiento T frente a V de un gas sea exactamente lineal (es decir, que cumpla la ley de Charles exactamente) en el límite de presión cero. Además, puesto que parece adecuado que la temperatura a la que se predice que el gas ideal ocupe un volumen cero tenga un significado fundamental, haremos que el cero de nuestra escala del gas ideal coincida con la temperatura correspondiente al volumen cero. Así, definimos la escala de **temperatura absoluta del gas ideal** T mediante el requerimiento de que la relación $T \equiv BV$ se cumpla exactamente en el límite de presión cero, donde B es una constante para una cantidad fija de gas a P constante, y V es el volumen del gas. Se puede utilizar cualquier gas.

Para completar la definición, especificamos la constante B eligiendo un punto de referencia fijo y asignando su temperatura. En 1954 se decidió, por acuerdo internacional, usar el punto triple (tr) del agua como punto de referencia y definir la temperatura absoluta T_{tr} en este punto como exactamente 273,16 K. La K se refiere a la unidad de temperatura absoluta, el **kelvin**, conocido anteriormente con el nombre de grado Kelvin (°K). (El *punto triple* del agua es la temperatura a la que el agua líquida pura, el hielo y el vapor de agua se encuentran en equilibrio mutuo.) En el punto triple del agua se tiene $273{,}16\ \text{K} \equiv T_{tr} = BV_{tr}$, y $B = (273{,}16\ \text{K})/V_{tr}$, donde V_{tr} es el volumen del gas a T_{tr}. Por lo tanto, la ecuación $T \equiv BV$ que define la escala absoluta de temperatura del gas ideal pasa a ser

$$T \equiv (273{,}16\ \text{K}) \lim_{P \to 0} \frac{V}{V_{tr}} \qquad P, m \text{ constantes} \qquad (1.15)$$

¿Cómo se obtiene el límite $P \to 0$ en (1.15)? Se toma una cantidad fija de gas a una cierta presión P, por ejemplo 200 torr. Este gas se pone en equilibrio térmico con el cuerpo cuya temperatura T se va a medir, manteniendo P constante a 200 torr y midiendo el volumen V del gas. A continuación se permite que el termómetro de gas alcance el equilibrio térmico con una célula con agua en el punto triple a 273,16 K, manteniendo la P del gas a 200 torr y midiendo V_{tr}. Se calcula entonces el cociente V/V_{tr} para $P = 200$ torr. Después, la presión del gas se reduce, por ejemplo, a 150 torr, y se mide el volumen del gas a esta presión a una temperatura T y a 273,16 K; de esta forma se obtiene el cociente V/V_{tr} a $P = 150$ torr. Se repiten estas operaciones a presiones cada vez más bajas, obteniendo nuevos cocientes V/V_{tr}. Estos cocientes se representan frente a P, y la curva se extrapola a $P = 0$, lo que proporciona el límite de V/V_{tr} (véase la Figura 1.9). Multiplicando este límite por 273,16 K se obtiene la temperatura T del cuerpo en la escala absoluta del gas ideal. En la práctica es más sencillo usar un termómetro

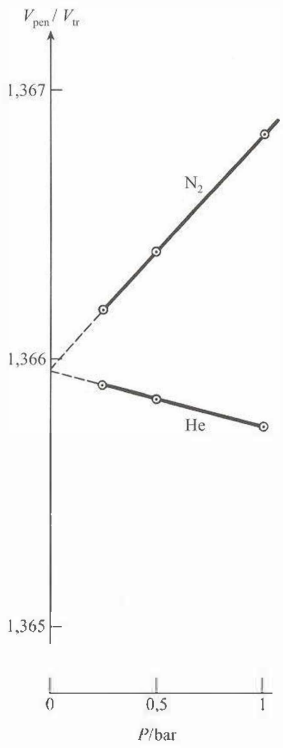


FIGURA 1.9
Representaciones del termómetro de gas a presión constante para medir el punto de ebullición normal (pen) del H_2O. La extrapolación conduce al resultado $V_{pen}/V_{tr} = 1{,}36595_5$, por lo que $T_{pen} = 1{,}36595_5\ (273{,}16\ \text{K}) = 373{,}124\ \text{K} = 99{,}974\ °\text{C}$.

de gas a volumen constante que uno a presión constante; en este caso se sustituye en (1.15) V/V_{tr} a P constante por P/P_{tr} a V constante.

La medida exacta de la temperatura de un cuerpo con un termómetro de gas ideal es muy laboriosa, por lo que este termómetro no es útil para el trabajo cotidiano en el laboratorio. Por eso se utiliza el termómetro de gas ideal para determinar valores exactos de varios puntos fijos, que abarcan un amplio intervalo de temperaturas. Los puntos fijos son puntos triples y puntos de fusión normal de ciertas sustancias puras (por ejemplo, O_2, Ar, Zn, Ag). Los valores determinados para estos puntos fijos, junto con fórmulas de interpolación específicas que emplean termómetros de resistencia de platino para determinar temperaturas intermedias entre los puntos fijos, constituyen la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90, de sus siglas en inglés). La escala ITS-90 está diseñada para reproducir la escala absoluta del gas ideal dentro del error experimental, y se usa para calibrar los termómetros de laboratorio. Los detalles de la ITS-90 se dan en B. W. Mangum, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **95**, 69 (1990); *Quinn*, sec. 2-12 y apéndice II.

Puesto que la escala de temperatura del gas ideal es independiente de las propiedades de cualquier sustancia concreta, es superior a la escala centígrada de mercurio definida en la Sección 1.3. Sin embargo, la escala del gas ideal depende todavía de las propiedades límite de los *gases*. La escala termodinámica de temperatura, definida en la Sección 3.6, es independiente de las propiedades de cualquier tipo particular de materia. Por ahora utilizaremos la escala del gas ideal.

La definición actual de **escala Celsius** (centígrada) t en términos de la escala de temperatura absoluta del gas ideal T viene dada por

$$t \equiv T - 273{,}15^\circ \qquad \textbf{(1.16)*}$$

El punto triple del agua es 273,16 K − 273,15° = 0,01 °C exactamente. En las escalas Celsius y Kelvin actuales, los puntos del hielo y del vapor (Sec. 1.3) no están fijados, sino que se determinan experimentalmente, y no existe garantía de que estos puntos aparezcan a 0 y 100 °C. Sin embargo, el valor 273,16 K para el punto triple del agua y el número 273,15 en (1.16) se escogieron para conseguir una buena concordancia con la antigua escala centígrada, por lo que se espera que los puntos del hielo y del vapor se diferencien poco de sus valores antiguos. Experimentalmente se obtiene 0,0000 ± 0,0001 y 99,974 °C para dichos puntos.

Como la escala de temperatura absoluta del gas ideal se basa en las propiedades de una clase genérica de sustancias (gases en el límite de presión cero, donde las fuerzas intermoleculares se anulan), podríamos suponer que esta escala tiene un significado fundamental. Esto es cierto, y de hecho veremos en las Ecuaciones (15.14) y (15.15) que la energía cinética media debida al desplazamiento espacial de las moléculas en un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta T. Además, la temperatura absoluta T aparece de forma sencilla en la ley que gobierna cómo se distribuyen las moléculas en sus niveles de energía; véase la Ecuación (22.69), la ley de distribución de Boltzmann.

A partir de la Ecuación (1.15), a P y m constantes tenemos que $V/T = V_{tr}/T_{tr}$. Esta ecuación se cumple exactamente sólo en el límite de presión cero, pero es bastante precisa siempre que la presión no sea demasiado alta. Como V_{tr}/T_{tr} es una constante para una cantidad fija de gas a P dada, tenemos

$$V/T = K \qquad P, m \text{ constantes}$$

donde K es una constante. Esta es la ley de Charles. Sin embargo, hablando con propiedad, esta ecuación no es una ley de la naturaleza, sino que simplemente reproduce la *definición* de la escala de temperatura absoluta del gas ideal T. Más

adelante, después de definir la escala termodinámica de temperatura, podremos considerar de nuevo $V/T = K$ como una ley de la naturaleza.

Ecuación general de los gases ideales. Las leyes de Boyle y de Charles se aplican cuando se mantienen constantes T y m o P y m. Vamos a considerar ahora un cambio más general en el estado de un gas ideal, en el cual varían tanto la presión como el volumen y la temperatura, pasando de P_1, V_1, T_1 a P_2, V_2, T_2, con m constante. Para aplicar las leyes de Boyle y Charles, imaginemos que este proceso se realiza en dos etapas:

$$P_1, V_1, T_1 \xrightarrow{(a)} P_2, V_a, T_1 \xrightarrow{(b)} P_2, V_2, T_2$$

Como T y m son constantes en la etapa (a), se aplica la ley de Boyle y $P_1V_1 = k = P_2V_a$; por consiguiente, $V_a = P_1V_1/P_2$. La aplicación de la ley de Charles a la etapa (b) proporciona $V_a/T_1 = V_2/T_2$. Al sustituir $V_a = P_1V_1/P_2$ en esta ecuación resulta $P_1V_1/P_2T_1 = V_2/T_2$, y

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2 \qquad m \text{ constante, gas ideal} \tag{1.17}$$

¿Qué ocurre si modificamos la masa m del gas ideal, manteniendo P y T constantes? El volumen es una magnitud extensiva, por lo que V es directamente proporcional a m para cualquier sistema de un solo componente y una sola fase a T y P constantes. Por tanto, V/m es constante a T y P constantes. Combinando este hecho con la constancia de PV/T para una m dada, encontramos fácilmente (Prob. 1.23) que PV/mT permanece constante para cualquier variación de P, V, T y m en cualquier gas ideal puro: $PV/mT = c$, donde c es una constante. No hay ninguna razón para que c tenga el mismo valor para gases ideales diferentes, y en realidad no lo tiene. Para obtener una forma de la ley del gas ideal que tenga la misma constante para cualquier gas ideal, precisamos información experimental adicional.

En 1808, Gay-Lussac observó que al hacer los cocientes entre los volúmenes de gases que reaccionan entre sí aparecen números enteros pequeños, cuando dichos volúmenes se miden a la misma temperatura y presión. Por ejemplo, se observa que dos litros de hidrógeno gaseoso reaccionan con un litro de oxígeno gaseoso para formar agua. La reacción es $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, de modo que reaccionan el doble de moléculas de hidrógeno que de oxígeno. Por lo tanto, dos litros de hidrógeno deben contener doble número de moléculas que un litro de oxígeno, y por consiguiente, un litro de hidrógeno tendrá el mismo número de moléculas que uno de oxígeno a la misma temperatura y presión. El mismo resultado se obtiene para otras reacciones en fase gaseosa. Concluimos, pues, que volúmenes iguales de gases diferentes a la misma presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas. Esta idea fue formulada por primera vez por Avogadro en 1811. (La ley de la combinación de volúmenes de Gay-Lussac y la hipótesis de Avogadro son estrictamente verdaderas para gases reales sólo en el límite $P \rightarrow 0$.) Como el número de moléculas es proporcional al número de moles, la hipótesis de Avogadro establece que volúmenes iguales de gases diferentes a la misma T y P contienen igual número de moles.

Puesto que la masa de un gas puro es proporcional al número de moles, la ley del gas ideal $PV/mT = c$ puede reescribirse como $PV/nT = R$ o $n = PV/RT$, siendo n el número de moles de gas y R otra constante. La hipótesis de Avogadro dice que si P, V y T son iguales para dos gases diferentes, entonces n debe ser el mismo. Pero esto sólo se cumplirá si R posee el mismo valor para cualquier gas.

Por lo tanto, R es una constante universal, llamada **constante de los gases**. La versión final de la ley de los gases ideales es

$$PV = nRT \qquad \text{gas ideal} \qquad \textbf{(1.18)}^*$$

La Ecuación (1.18) incorpora la ley de Boyle, la de Charles (más exactamente, la definición de T) y la hipótesis de Avogadro.

Un **gas ideal** es un gas que cumple la ecuación $PV = nRT$. Los gases reales obedecen esta ley sólo en el límite de densidad cero, donde las fuerzas intermoleculares son despreciables.

Utilizando $M \equiv m/n$ [Ec. (1.4)] para introducir la masa molar M del gas, se puede escribir la ley de los gases ideales como

$$PV = mRT/M \qquad \text{gas ideal}$$

Esta expresión nos permite determinar el peso molecular de un gas midiendo el volumen ocupado por una masa conocida a T y P dadas. Para obtener resultados precisos, se realiza una serie de medidas a diferentes presiones, y se extrapolan los resultados a presión cero (véase el Problema 1.20). También podemos escribir la ley de los gases ideales en función de la densidad $\rho = m/V$ como

$$P = \rho RT/M \qquad \text{gas ideal}$$

La única expresión que merece la pena recordar es $PV = nRT$, ya que todas las demás se deducen fácilmente a partir de ésta.

La constante de los gases R puede evaluarse tomando un número conocido de moles de algún gas que se mantiene a una temperatura dada y realizando una serie de medidas presión-volumen a presiones cada vez más bajas. R se obtiene calculando el límite PV/nT a presión cero (Prob. 1.19). El resultado experimental es

$$R = 82{,}06 \text{ (cm}^3 \text{ atm)/(mol K)} \qquad \textbf{(1.19)}^*$$

Como 1 atm = 101.325 N/m^2 [Ec. (1.10)], tenemos 1 cm^3 atm = $(10^{-2}$ m$)^3 \times$ $\times$ 101.325 N/m^2 = 0,101325 m^3 N/m^2 = 0,101325 J. [Un newton-metro = un julio (J); véase la Sección 2.1.] Por lo tanto, R = 82,06 $\times$ 0,101325 J/(mol K), o bien

$$R = 8{,}314_5 \text{ J/(mol K)} = 8{,}314_5 \text{ (m}^3 \text{ Pa)/(mol K)} \qquad \textbf{(1.20)}^*$$

Usando 1 atm = 760 torr y 1 bar $\approx$ 750 torr, encontramos a partir de (1.19) que $R = 83{,}14_5$ (cm^3 bar)/(mol K). Una caloría (cal) es igual a 4,184 J [Ec. (2.44)], de forma que

$$R = 1{,}987 \text{ cal/(mol K)} \qquad \textbf{(1.21)}^*$$

Al final del libro se recogen valores precisos de algunas constantes físicas.

Mezclas de gases ideales. Hasta ahora solamente hemos considerado un gas ideal puro. En 1810, Dalton encontró que la presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo en el recipiente. (Esta ley es exacta sólo en el límite de presión cero.) Si colocamos n_1 moles del gas 1 solos en el recipiente, ejercerán una presión n_1RT/V (se supone que la presión es lo bastante baja para que el gas se comporte de forma prácticamen-

te ideal). La ley de Dalton establece que la presión en la mezcla de gases es $P = n_1RT/V + n_2RT/V + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots)RT/V = n_{tot}RT/V$, luego

$$PV = n_{tot}RT \qquad \text{mezcla de gases ideales} \qquad \textbf{(1.22)*}$$

La ley de Dalton puede interpretarse desde el punto de vista molecular de los gases. Las moléculas de un gas ideal no interaccionan entre sí, de forma que la presencia de los gases 2, 3... no tiene ningún efecto en el gas 1, y su contribución a la presión es la misma que si estuviera él solo. Cada gas actúa de forma independiente, y la presión es la suma de las contribuciones individuales. En los gases reales, las interacciones intermoleculares en una mezcla difieren de las existentes en un gas puro, y la ley de Dalton no se cumple con exactitud.

La **presión parcial** P_i del gas i en una mezcla de gases (ideal o no ideal) se define como

$$P_i \equiv x_i P \qquad \text{cualquier mezcla de gases} \qquad \textbf{(1.23)*}$$

donde $x_i = n_i/n_{tot}$ es la fracción molar de i en la mezcla y P es la presión de la mezcla. Para una mezcla de gases ideales, $P_i = x_iP = (n_i/n_{tot})\,(n_{tot}RT/V)$ y

$$P_i = n_iRT/V \qquad \text{mezcla de gases ideales} \qquad \textbf{(1.24)*}$$

La cantidad n_iRT/V es la presión que el gas i de la mezcla ejercería si estuviera él solo en el recipiente. Sin embargo, en una mezcla de gases no ideales, la presión parcial P_i definida en (1.23) no es necesariamente igual a la presión que ejercería el gas i si estuviera solo en el recipiente.

EJEMPLO 1.1

Densidad de un gas ideal

Calcule la densidad del F_2 gaseoso a 20,0 °C y 188 torr.

La incógnita es la densidad ρ, y suele ser una buena idea empezar escribiendo la definición de lo que queremos calcular: $\rho \equiv m/V$. No nos dan ni m ni V, por lo que intentamos relacionar estas cantidades con la información que nos da el enunciado. El sistema es un gas a una presión relativamente baja, por lo que es una buena aproximación tratarlo como un gas ideal. Para éste, sabemos que $V = nRT/P$. Sustituyendo $V = nRT/P$ en $\rho = m/V$ se obtiene $\rho = mP/nRT$. En esta expresión de ρ conocemos P y T, pero no m ni n. Sin embargo, sabemos que el cociente m/n es la masa por mol, es decir, la masa molar M. Por lo tanto, $\rho = MP/RT$. Esta expresión sólo contiene magnitudes conocidas, así que estamos en disposición de empezar a sustituir los números. El peso molecular del F_2 es 38,0, y su masa molar es M = 38,0 g/mol. La temperatura absoluta es $T = 20{,}0° + 273{,}15° = 293{,}2$ K. Como el valor de R que conocemos incluye como unidades las atmósferas, pasamos P a atmósferas: P = (188 torr)(1 atm/760 torr) = 0,247 atm. Entonces,

$$\rho = \frac{MP}{RT} = \frac{(38{,}0\ \text{g mol}^{-1})\,(0{,}247\ \text{atm})}{(82{,}06\ \text{cm}^3\ \text{atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\,(293{,}2\ \text{K})} = 3{,}90 \times 10^{-4}\ \text{g/cm}^3$$

Fíjese que las unidades de temperatura, presión y cantidad de materia (moles) se han anulado. El hecho de haber terminado con unidades de gramos por centímetro cúbico, que son correctas para la densidad, proporciona un método de comprobación de nuestro trabajo. *Se recomienda encarecidamente que se escriban las unidades de cada magnitud física al hacer los cálculos.*

EJERCICIO. Calcule la masa molar de un gas cuya densidad es 1,80 g/L a 25,0 °C y 880 torr. (*Respuesta*: 38,0 g/mol.)

1.6 CÁLCULO DIFERENCIAL

La química física hace un uso extensivo del cálculo. Por lo tanto, repasaremos algunas ideas del cálculo diferencial. (En la novela *Arrowsmith*, Max Gottlieb le pregunta a Martin Arrowsmith, «¿Cómo puedes saber química física sin saber matemáticas?».)

Funciones y límites. Decir que la variable y es una función de la variable x significa que para un valor dado de x existe un valor especificado de y; escribimos $y = f(x)$. Por ejemplo, el área de un círculo es una función de su radio r, ya que el área puede calcularse a partir de r por medio de la expresión πr^2. La variable x recibe el nombre de *variable independiente* o *argumento* de la función f, mientras que y es la *variable dependiente*. En general, podemos despejar x en función de y para obtener $x = g(y)$, de forma que es una cuestión de conveniencia cuál de las variables se considera independiente. En vez de $y = f(x)$ se escribe a menudo $y = y(x)$.

Decir que el **límite** de la función $f(x)$ cuando x tiende al valor a es igual a c [lo cual se escribe como $\lim_{x \to a} f(x) = c$] significa que para todos los valores de x suficientemente próximos a a (pero *no* necesariamente iguales a a) la diferencia entre $f(x)$ y c puede hacerse tan pequeña como se quiera. Por ejemplo, suponga que queremos calcular el límite de (sen x)/x cuando x tiende a cero. Fíjese que (sen x)/x no está definido en $x = 0$, ya que 0/0 es indeterminado. Sin embargo, este hecho es irrelevante a la hora de encontrar el límite. Para hacerlo, calculamos los siguientes valores de (sen x)/x, donde x se da en radianes: 0,99833 para $x = \pm 0{,}1$; 0,99958 para $x = \pm 0{,}05$; 0,99998 para $x = \pm 0{,}01$, etc. Por lo tanto,

$$\lim_{x \to 0} \frac{\operatorname{sen} x}{x} = 1$$

Por supuesto, esto no es una demostración rigurosa. Fíjese en el parecido entre la operación anterior y el límite de la Ecuación (1.15) cuando $P \to 0$; en este límite tanto V como V_{tr} se hacen infinitos cuando P tiende a cero, pero el límite tiene un valor bien definido a pesar de que ∞/∞ sea indeterminado.

Pendiente. La **pendiente** de una línea recta representada en una gráfica en la que y es el eje de ordenadas (vertical) y x el eje de abscisas (horizontal) se define como $(y_2 - y_1)/(x_2 - x_1) = \Delta y/\Delta x$, donde (x_1, y_1) y (x_2, y_2) son las coordenadas de dos puntos cualesquiera de la recta, y donde Δ (delta mayúscula) denota el cambio en una variable. Si escribimos la ecuación de la línea recta en la forma $y = mx + b$, se

deduce de esta definición que la pendiente de la recta es igual a m; b es la **intersección** de la línea con el eje y (ordenada en el origen), ya que $y = b$ cuando $x = 0$.

La **pendiente** de una curva cualquiera en un punto P se define como la pendiente de la recta tangente a la curva en P. En la Figura 9.3 puede encontrarse un ejemplo de cómo hallar una pendiente. Los estudiantes a veces calculan erróneamente la pendiente, al tratar de evaluar $\Delta y/\Delta x$ contando divisiones en el papel cuadriculado de la gráfica, olvidando que la escala del eje y suele ser distinta a la del eje x en las aplicaciones físicas.

En química física, es frecuente definir variables nuevas para transformar una ecuación cualquiera en la expresión de una línea recta. Entonces se representan los datos experimentales utilizando las variables nuevas, y se utiliza la pendiente o la ordenada en el origen para determinar alguna magnitud.

EJEMPLO 1.2

Transformando una ecuación en su forma lineal

De acuerdo a la ecuación de Arrhenius (17.66), la variación de la constante de velocidad k de una reacción química con la temperatura absoluta sigue la ecuación $k = Ae^{-E_a/RT}$, donde A y E_a son constantes y R es la constante de los gases. Suponga que hemos medido valores de k a diferentes temperaturas. Transforme la ecuación de Arrhenius en la expresión de una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permitan determinar A y E_a.

La variable T aparece formando parte del exponente. Tomando logaritmos a ambos lados, eliminamos la exponencial. Calculando el logaritmo neperiano a cada lado de $k = Ae^{-E_a/RT}$, obtenemos $\ln k = \ln(Ae^{-E_a/RT}) = \ln A + \ln(e^{-E_a/RT}) = \ln A - E_a/RT$, donde hemos usado la Ecuación (1.65). Para transformar la ecuación en una forma lineal, definimos nuevas variables en función de las variables originales k y T de la forma siguiente: $y \equiv \ln k$ y $x \equiv 1/T$. Esto da $y = (-E_a/R)x + \ln A$. Comparando esta expresión con $y = mx + b$, se deduce que una representación de $\ln k$ en el eje y frente a $1/T$ en el eje x tendrá una pendiente $-E_a/R$ y una ordenada en el origen $\ln A$. A partir de la pendiente y la ordenada en el origen de esta gráfica, se pueden calcular E_a y A.

EJERCICIO. El número de moles n de un gas adsorbido, dividido por la masa m de un adsorbente sólido, suele variar con la presión P del gas de acuerdo a la expresión $n/m = aP/(1 + bP)$, donde a y b son constantes. Convierta esta ecuación en la de una línea recta, indique qué variable hay que representar frente a qué otra, e indique la relación de la pendiente y la ordenada en el origen con a y b. (*Sugerencia*: Calcule los inversos de cada lado de la ecuación original.)

Derivadas. Sea $y = f(x)$. Hagamos que la variable independiente cambie su valor de x a $x + h$; esto hará que y cambie de $f(x)$ a $f(x + h)$. El valor medio de la velocidad de cambio de y con x en este intervalo es igual a la variación de y dividida por la variación de x, y viene dada por

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{(x+h) - x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

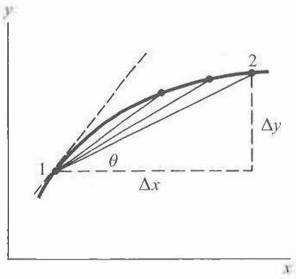


FIGURA 1.10
Según se acerca el punto 2 al punto 1, la magnitud $\Delta y/\Delta x = \tan\theta$ se aproxima a la pendiente de la tangente a la curva en el punto 1.

La velocidad *instantánea* de variación de y con x es el límite de esta velocidad media de cambio cuando la variación de x tiende a cero. La velocidad instantánea de cambio se denomina **derivada** de la función f y se simboliza por f':

$$f'(x) \equiv \lim_{h\to 0} \frac{f(x+h)-f(x)}{h} = \lim_{\Delta x\to 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \qquad \textbf{(1.25)*}$$

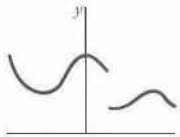
La Figura 1.10 muestra que *la derivada de la función $y = f(x)$ en un punto dado es igual a la pendiente de la curva de y frente a x en ese punto.*

Como ejemplo sencillo, sea $y = x^2$. Entonces,

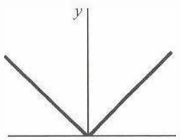
$$f'(x) = \lim_{h\to 0} \frac{(x+h)^2 - x^2}{h} = \lim_{h\to 0} \frac{2xh + h^2}{h} = \lim_{h\to 0} (2x + h) = 2x$$

La derivada de x^2 es $2x$.

Una función cuyo valor salta bruscamente en cierto punto se dice que es **discontinua** en ese punto. Un ejemplo se muestra en la Figura 1.11*a*. Considere la función $y = |x|$, cuya gráfica se muestra en la Figura 1.11*b*. Esta función no tiene saltos para ningún valor de x, de forma que es **continua** en todas partes. Sin embargo, la pendiente de la curva cambia bruscamente en $x = 0$. Por lo tanto, la derivada y' es discontinua en este punto; para valores de x negativos la función y es igual a $-x$ e y' vale -1, mientras que para valores positivos de x la función y es igual a x e y' es igual a $+1$.



(*a*)



(*b*)

FIGURA 1.11
(*a*) Una función discontinua. (*b*) La función $y = |x|$.

Puesto que $f'(x)$ se define como el límite de $\Delta y/\Delta x$ cuando Δx tiende a cero, sabemos que para pequeñas variaciones de x e y, la derivada $f'(x)$ será aproximadamente igual a $\Delta y/\Delta x$. Por lo tanto, $\Delta y \approx f'(x)\Delta x$ para valores pequeños de Δx. Esta ecuación se hace más y más exacta a medida que Δx disminuye. Podemos concebir un incremento infinitesimal de x, que representamos por dx. Escribiendo la correspondiente variación infinitesimal de y como dy, tenemos $dy = f'(x)dx$, o

$$dy = y'(x)dx \qquad \textbf{(1.26)*}$$

Las cantidades dy y dx se llaman **diferenciales**. La Ecuación (1.26) usa la notación alternativa dy/dx para una derivada. En realidad, la definición matemáticamente rigurosa de dx y dy no requiere que estas cantidades sean infinitesimalmente pequeñas; pueden ser de cualquier magnitud (véase cualquier texto de cálculo). Sin embargo, en nuestras aplicaciones del cálculo a la termodinámica, siempre consideraremos que dy y dx son variaciones infinitesimales.

Sean a y n dos constantes, y sean u y v funciones de x; $u = u(x)$ y $v = v(x)$. Usando la definición (1.25), se encuentran las siguientes derivadas:

$$\frac{da}{dx} = 0, \qquad \frac{d(au)}{dx} = a\frac{du}{dx}, \qquad \frac{d(x^n)}{dx} = nx^{n-1}, \qquad \frac{d(e^{ax})}{dx} = ae^{ax}$$

$$\frac{d\ln ax}{dx} = \frac{1}{x}, \qquad \frac{d\,\text{sen}\,ax}{dx} = a\cos ax, \qquad \frac{d\cos ax}{dx} = -a\,\text{sen}\,ax \qquad \textbf{(1.27)*}$$

$$\frac{d(u+v)}{dx} = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx}, \qquad \frac{d(uv)}{dx} = u\frac{dv}{dx} + v\frac{du}{dx}$$

$$\frac{d(u/v)}{dx} = \frac{d(uv^{-1})}{dx} = -uv^{-2}\frac{dv}{dx} + v^{-1}\frac{du}{dx}$$

La regla de la cadena se usa con frecuencia para calcular derivadas. Sea z una función de x, y a su vez x una función de r; $z = z(x)$, donde $x = x(r)$. Entonces z puede expresarse como una función de r; $z = z(x) = z[x(r)] = g(r)$, donde g es cierta función. La *regla de la cadena* establece que $dz/dr = (dz/dx)(dx/dr)$. Por ejemplo, suponga que queremos obtener (d/dr) sen $3r^2$. Sea $z =$ sen x y $x = 3r^2$. Entonces $z =$ sen $3r^2$, y la regla de la cadena conduce a $dz/dr = (\cos x)\,(6r) = 6r \cos 3r^2$.

Las Ecuaciones (1.26) y (1.27) proporcionan las siguientes fórmulas para las diferenciales:

$$d(x^n) = nx^{n-1}dx, \qquad d(e^{ax}) = ae^{ax}dx$$
$$d(au) = a\,du, \qquad d(u+v) = du + dv, \qquad d(uv) = u\,dv + v\,du \tag{1.28}*$$

A menudo queremos determinar el máximo o el mínimo de una función $y(x)$. Para una función con derivada continua, la pendiente de la curva es cero en los máximos y en los mínimos (Fig. 1.12). Así, para localizar un extremo buscamos los puntos donde $dy/dx = 0$.

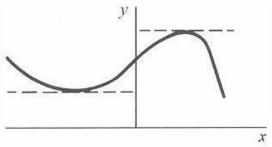


FIGURA 1.12
Tangente horizontal en los puntos de máximos y mínimos.

La función dy/dx es la primera derivada de y. La **segunda derivada** d^2y/dx^2 se define como la derivada de la primera derivada: $d^2y/dx^2 \equiv d(dy/dx)/dx$.

Derivadas parciales. En termodinámica solemos encontrar funciones de dos o más variables. Sea z una función de x e y; $z = f(x, y)$. Definimos la **derivada parcial** de z respecto a x como

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \tag{1.29}$$

Esta definición es análoga a la definición (1.25) de la derivada ordinaria, ya que si y fuera una constante en vez de una variable, la derivada parcial $(\partial z/\partial x)_y$ se convertiría en la derivada ordinaria dz/dx. La variable que se mantiene constante en una derivada parcial suele omitirse y $(\partial z/\partial x)_y$ se escribe simplemente como $\partial z/\partial x$. En termodinámica hay muchas variables posibles, y para evitar confusiones es esencial indicar qué variables se mantienen constantes en una derivada parcial. La derivada parcial de z con respecto a y a x constante se define de forma similar a (1.29):

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \equiv \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

Puede haber más de dos variables independientes. Por ejemplo, sea $z = g(w, x, y)$. La derivada parcial de z respecto a x para w e y constantes es

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{w,y} \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \frac{g(w, x + \Delta x, y) - g(w, x, y)}{\Delta x}$$

¿Cómo se calculan las derivadas parciales? Para hallar $(\partial z/\partial x)_y$ tomamos la derivada ordinaria de z respecto a x, considerando y como una constante. Por ejemplo, si $z = x^2y^3 + e^{yx}$, entonces $(\partial z/\partial x)_y = 2xy^3 + ye^{yx}$; de la misma forma, $(\partial z/\partial y)_x = 3x^2y^2 + xe^{yx}$.

Sea $z = f(x, y)$. Suponga que x cambia una cantidad infinitesimal dx mientras y permanece constante. ¿Cuál es el cambio infinitesimal dz en z debido a la variación infinitesimal de x? Si z fuera una función de x exclusivamente, entonces [Ec. (1.26)] tendríamos $dz = (dz/dx)\,dx$. Como z depende también de y, la varia-

ción infinitesimal de z a y constante viene dada por la ecuación análoga $dz = (\partial z/\partial x)_y\, dx$. De la misma forma, si y sufriera una variación infinitesimal dy mientras x se mantuviera constante, tendríamos $dz = (\partial z/\partial y)_x\, dy$. Si ahora tanto x como y experimentan cambios infinitesimales, la variación infinitesimal de z es la suma de las variaciones infinitesimales debidas a dx y dy:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad \textbf{(1.30)*}$$

En esta ecuación, dz se denomina **diferencial total** de $z(x, y)$. La Ecuación (1.30) se usa con frecuencia en termodinámica. Una ecuación similar se cumple para la diferencial total de una función de más de dos variables. Por ejemplo, si $z = z(r, s, t)$, tenemos

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)_{s,t} dr + \left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_{r,t} ds + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_{r,s} dt$$

A partir de la Ecuación (1.30) se pueden deducir tres identidades útiles entre derivadas parciales. Para un proceso infinitesimal en el que y no cambia, la variación infinitesimal dy es 0, y (1.30) pasa a ser

$$dz_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx_y \qquad (1.31)$$

donde el subíndice y en dz y dx indica que estas variaciones infinitesimales ocurren a y constante. Dividiendo por dz_y se obtiene

$$1 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx_y}{dz_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

ya que a partir de la definición de derivada parcial, el cociente de infinitésimos dx_y/dz_y es igual a $(\partial x/\partial z)_y$. Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{(\partial x/\partial z)_y} \qquad \textbf{(1.32)*}$$

Observe que la misma variable, y, se mantiene constante en ambas derivadas parciales en (1.32). Cuando y se mantiene constante quedan sólo dos variables, x y z, y como seguramente recordará, $dz/dx = 1/(dx/dz)$.

Para un proceso infinitesimal en el que z permanece constante, la Ecuación (1.30) pasa a ser

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy_z \qquad (1.33)$$

Dividiendo por dy_z y teniendo en cuenta que dx_z/dy_z es igual a $(\partial x/\partial y)_z$, obtenemos

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_x = -\frac{1}{(\partial y/\partial z)_x}$$

donde se ha usado (1.32) con x e y intercambiados. Multiplicando por $(\partial y/\partial z)_x$ se llega a la relación

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad \textbf{(1.34)*}$$

La Ecuación (1.34) parece terrible, pero en realidad es fácil de recordar debido a la sucesión simple de variables: $\partial x/\partial y$, $\partial y/\partial z$, $\partial z/\partial x$; la variable que se mantiene constante en cada derivada parcial es la que no aparece en esa derivada.

A veces los estudiantes se preguntan por qué los términos ∂y, ∂z y ∂x de (1.34) no se cancelan mutuamente para dar +1 en lugar de −1. Sólo se pueden cancelar ∂y, ∂z o ∂x cuando se mantiene constante la misma variable en cada derivada parcial. La variación infinitesimal dy_z de y a z constante mientras x varía no es igual a la variación infinitesimal dy_x de y en la que x es constante y z varía. [Fíjese que (1.32) puede escribirse como $(\partial z/\partial x)_y(\partial x/\partial z)_y = 1$; aquí sí se cancelan ∂z y ∂x.]

Por último, hagamos en (1.30) dy igual a cero, de modo que se cumpla (1.31). Sea u alguna otra variable. Dividiendo (1.31) por du_y se obtiene

$$\frac{dz_y}{du_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx_y}{du_y}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \qquad \textbf{(1.35)*}$$

Se pueden cancelar las ∂x en (1.35) porque se mantiene constante la misma variable en cada derivada parcial.

Una función de dos variables independientes $z(x, y)$ tiene las cuatro derivadas parciales segundas siguientes:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y \equiv \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_y, \qquad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x \equiv \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_x$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \equiv \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y, \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \equiv \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

Si $\partial^2 z/(\partial x \partial y)$ y $\partial^2 z/(\partial y \partial x)$ son continuas, como suele suceder en aplicaciones físicas, se puede demostrar que son iguales (véase cualquier texto de cálculo):

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \qquad \textbf{(1.36)*}$$

El orden de la diferenciación parcial no importa.

A veces se escriben las fracciones con una línea oblicua. El convenio es que

$$a/bc + d \equiv \frac{a}{bc} + d$$

1.7 ECUACIONES DE ESTADO

Los experimentos suelen mostrar que el estado termodinámico de un sistema homogéneo con una composición fija queda especificado cuando se conocen las dos variables P y T. Si el estado termodinámico está especificado, esto significa que el volumen V del sistema también lo está. En otras palabras, dados los valores de P y T de un sistema de composición fija, el valor de V queda determinado. Pero esto es exactamente lo que significa el hecho de que V sea función de P y T. Por tanto, $V = u(P, T)$, donde u es una función que depende de la naturaleza del sistema. Si se elimina la restricción de la composición fija, el estado del sistema dependerá también de su composición, además de P y de T. Tenemos, por tanto,

$$V = f(P, T, n_1, n_2, ...) \tag{1.37}$$

donde n_1, n_2, ... son los números de moles de las sustancias 1, 2, ... en el sistema homogéneo, y f es una cierta función. Esta relación entre P, T, n_1, n_2, ... y V se llama **ecuación de estado volumétrica** o, simplemente, **ecuación de estado**. Si el sistema es heterogéneo, cada fase tendrá su propia ecuación de estado.

Para un sistema de una fase compuesto por n moles de una única sustancia pura, la ecuación de estado (1.37) se convierte en $V = f(P, T, n)$, donde la función f depende de la naturaleza del sistema; la función f para el agua líquida difiere de la función f para el hielo y de la f para el benceno líquido. Por supuesto, podemos usar la ecuación de estado para despejar P o T, y obtener la forma alternativa $P = g(V, T, n)$ o $T = h(P, V, n)$, donde g y h son ciertas funciones. Las leyes de la termodinámica son generales y no pueden usarse para deducir ecuaciones de estado en sistemas particulares. Las ecuaciones de estado deben determinarse experimentalmente. También puede usarse la mecánica estadística para deducir ecuaciones de estado aproximadas a partir de una forma supuesta de las interacciones intermoleculares en el sistema.

Un ejemplo de ecuación de estado es $PV = nRT$, la ecuación de estado del gas ideal. En realidad, ningún gas obedece esta ecuación de estado.

El volumen de un sistema de una fase y un componente es claramente proporcional al número n de moles de la sustancia, a cualquier T y P dadas. Por lo tanto, la ecuación de estado para cualquier sistema puro monofásico puede escribirse de la forma

$$V = nk(T, P)$$

donde la función k depende de la sustancia considerada. Como la dependencia funcional de V con n es la misma para cualquier sustancia pura, y como solemos tratar con sistemas cerrados (n fijo), es conveniente eliminar n y escribir la ecuación de estado usando sólo variables intensivas. Para ello, definimos el **volumen molar** V_m de cualquier sistema puro de una sola fase como el volumen por mol:

$$V_m \equiv V/n \tag{1.38}*$$

V_m es una función de T y P; $V_m = k(T, P)$. Para un gas ideal, $V_m = RT/P$. El subíndice m en V_m suele omitirse cuando se entiende claramente que se trata de un volumen molar. (Otros símbolos alternativos para referirse a V_m son $\bar{V}$ y $\tilde{V}$.)

Para cada propiedad extensiva de un sistema puro de una fase, podemos definir su correspondiente cantidad molar. Por ejemplo, la masa molar de una sustancia es m/n [Ec. (1.4)].

¿Qué podemos decir de las ecuaciones de estado de los gases reales? Veremos en el Capítulo 15 que cuando se ignoran las fuerzas entre las moléculas se obtiene la ecuación de estado del gas ideal, $PV = nRT$. En realidad, las moléculas se atraen mutuamente al aproximarse y luego se repelen cuando colisionan. Para considerar las fuerzas intermoleculares, Van der Waals modificó en 1873 la ecuación del gas ideal, llegando a la **ecuación de Van der Waals**:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1.39}$$

Cada gas tiene sus propios valores de a y b. En la Sección 8.4, donde se recogen algunos valores de a y b, se tratará cómo se determinan a partir de datos experimentales. La sustracción del término nb al volumen V representa la corrección debida a la repulsión intermolecular. A causa de esta repulsión, el volumen disponible para las moléculas del gas es menor que el volumen V del recipiente. La constante b es aproximadamente el volumen de un mol de las propias moléculas de gas. (En un líquido las moléculas están muy próximas entre sí, de modo que b es aproximadamente igual al volumen molar del líquido.) El término an^2/V^2 tiene en cuenta la atracción intermolecular. Estas atracciones tienden a hacer que la presión ejercida por el gas [dada por $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$ según la ecuación de Van der Waals] sea menor que la predicha por la ecuación del gas ideal. El parámetro a es una medida de la fuerza de la atracción intermolecular; b es una medida del tamaño molecular.

Para la mayoría de los líquidos y sólidos a temperaturas y presiones ordinarias, una ecuación de estado aproximada es

$$V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT \tag{1.40}$$

donde $c_1, \ldots, c_5$ son constantes positivas que deben evaluarse ajustando los valores observados de V_m frente a T y P. El término c_1 es mucho mayor que cualquiera de los otros términos, por lo que V_m de un líquido o sólido cambia muy poco con T y P. En la mayor parte del trabajo con sólidos o líquidos, la presión se mantiene cercana a 1 atm. En este caso, se pueden despreciar los términos que incluyen P para obtener $V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2$. Esta ecuación suele escribirse en la forma $V_m = V_{m,0}(1 + At + Bt^2)$, donde $V_{m,0}$ es el volumen molar a 0 °C y t es la temperatura en grados Celsius. Los valores de las constantes A y B se encuentran recogidos en los libros de tablas. Los términos $c_2T + c_3T^2$ en (1.40) indican que V_m suele aumentar cuando T aumenta. Los términos $-c_4P - c_5PT$ indican que V_m disminuye al aumentar P.

Para un sistema cerrado, de una única fase y con un componente puro, la ecuación de estado del sistema puede escribirse como $V_m = k(T, P)$. Se puede hacer una representación tridimensional de la ecuación de estado dibujando P, T y V_m en los ejes x, y y z. Cada estado posible del sistema se representa por un punto en el espacio, y el conjunto de todos los puntos define una superficie cuya ecuación es la ecuación de estado. La Figura 1.13 muestra la superficie que representa la ecuación de estado de un gas ideal.

Si mantenemos constante una de las tres variables, podemos realizar una representación en dos dimensiones. Por ejemplo, manteniendo T constante en el

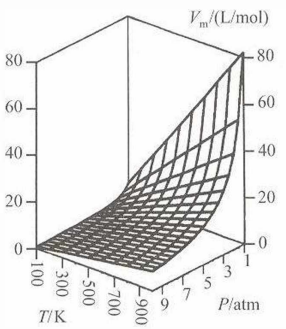


FIGURA 1.13
Superficie de la ecuación de estado para un gas ideal.

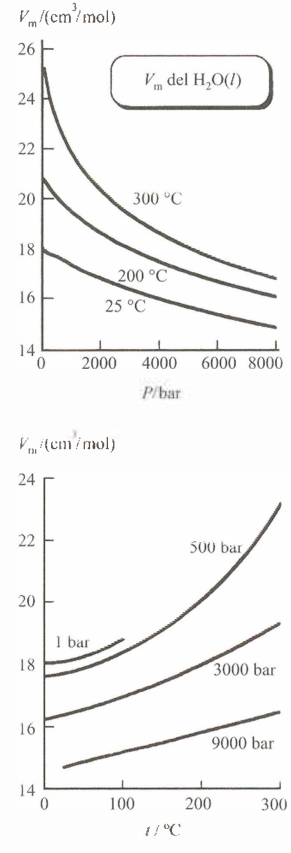


FIGURA 1.14
Volumen molar del $H_2O(l)$ representado frente a P y frente a T.

valor T_1, tenemos $PV_m = RT_1$ como ecuación de estado del gas ideal. Una ecuación de la forma xy = constante se representa como una hipérbola. Eligiendo otros valores de T, obtenemos una serie de hipérbolas (Fig. 1.6*a*). Las líneas de temperatura constante se llaman **isotermas**, y un proceso a temperatura constante es un **proceso isotermo**. Podemos también fijar P o V_m y representar *isobaras* (P constante) o *isocoras* (V_m constante).

La Figura 1.14 muestra algunas isotermas e isobaras del agua líquida.

Más adelante veremos que la termodinámica nos permite relacionar muchas propiedades termodinámicas de las sustancias con derivadas parciales de P, V_m y T unas respecto a otras. Esto es muy útil porque estas derivadas parciales pueden medirse fácilmente. Existen seis derivadas parciales de este tipo:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m}$$

La relación $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$ [Ec. (1.32)] muestra que tres de estas seis derivadas son el inverso de las otras tres:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m} = \frac{1}{(\partial P/\partial T)_{V_m}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_P = \frac{1}{(\partial V_m/\partial T)_P}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = \frac{1}{(\partial V_m/\partial P)_T} \tag{1.41}$$

Además, la relación $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1$ [Ec. (1.34)] da, sustituyendo x, y, z por P, V_m, T, respectivamente,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m} = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial V_m/\partial T)_P}{(\partial V_m/\partial P)_T} \tag{1.42}$$

donde se ha usado dos veces $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$.

En consecuencia, sólo hay dos derivadas parciales independientes: $(\partial V_m/\partial T)_P$ y $(\partial V_m/\partial P)_T$. Las otras cuatro pueden calcularse a partir de estas dos y no se necesita medirlas. Definimos la **dilatación térmica** (o **coeficiente de dilatación cúbica**) α (alfa) y la **compresibilidad isoterma** κ (kappa) de una sustancia por

$$\alpha(T, P) \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} \equiv \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \tag{1.43}*$$

$$\kappa(T, P) \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} \equiv -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T \tag{1.44}*$$

α y κ nos informan de la velocidad con que aumenta el volumen de una sustancia con la temperatura o disminuye con la presión. El propósito del término $1/V$ en sus definiciones es hacer que sean propiedades intensivas. En general, α es positiva; sin embargo, el agua líquida disminuye su volumen al aumentar la temperatu-

ra entre 0 y 4 °C a 1 atm. Se puede probar, a partir de las leyes de la termodinámica, que κ siempre es positiva (véase la demostración en *Zemansky y Dittman*, sec. 14-9). La Ecuación (1.42) puede escribirse como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{\alpha}{\kappa} \tag{1.45}$$

EJEMPLO 1.3

α y κ de un gas ideal

Para un gas ideal, calcule las expresiones de α y κ y verifique que se cumple la Ecuación (1.45).

Para calcular α y κ a partir de sus definiciones (1.43) y (1.44), necesitamos las derivadas parciales de V_m. Por lo tanto, despejamos V_m de la ecuación de estado del gas ideal $PV_m = RT$ y derivamos el resultado. Tenemos $V_m = RT/P$. Derivando respecto a T se obtiene $(\partial V_m/\partial T)_P = R/P$. Por lo tanto,

$$\alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V_m}\left(\frac{R}{P}\right) = \frac{P}{RT}\frac{R}{P} = \frac{1}{T} \tag{1.46}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V_m}\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{RT}{P}\right)\right]_T = \frac{1}{V_m}\left(\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P} \tag{1.47}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m}\right)\right]_{V_m} = \frac{R}{V_m} \tag{1.48}$$

Pero a partir de (1.45), sabemos que $(\partial P/\partial T)_{V_m} = \alpha/\kappa = T^{-1}/P^{-1} = P/T = nRTV^{-1}/T = R/V_m$, lo que coincide con (1.48).

EJERCICIO. Para un gas que sigue la ecuación de estado $V_m = RT/P + B(T)$, donde $B(T)$ es cierta función de la temperatura, (*a*) calcule α y κ; (*b*) calcule $(\partial P/\partial T)_{V_m}$ de dos formas distintas. [*Respuesta*: $\alpha = (R/P + dB/dT)/V_m$; $\kappa = RT/V_m P^2$; $(\partial P/\partial T)_{V_m} = P/T + P^2(dB/dT)/RT$.]

En los sólidos, α suele adquirir valores entre 10^{-5} y 10^{-4} K^{-1}. En los líquidos, α suele encontrarse entre $10^{-3.5}$ y 10^{-3} K^{-1}. En los gases, se puede estimar α a partir del valor del gas ideal, que es $1/T$; para temperaturas entre 100 y 1000 K, α de los gases se encuentra en el intervalo entre 10^{-2} y 10^{-3} K^{-1}.

En los sólidos, κ suele estar entre 10^{-6} y 10^{-5} atm^{-1}. Para los líquidos, κ es del orden de 10^{-4} atm^{-1}. La Ecuación (1.47) para gases ideales da valores de κ de 1 y 0,1 atm^{-1} para P igual a 1 y 10 atm, respectivamente. Los sólidos y los líquidos son mucho menos compresibles que los gases, ya que no hay mucho espacio entre las moléculas en líquidos y sólidos.

Las cantidades α y κ pueden usarse para calcular el cambio de volumen provocado por un cambio de T o P.

EJEMPLO 1.4

Expansión provocada por un aumento de temperatura

Estime el porcentaje en que aumenta el volumen de un líquido cuando su temperatura se eleva 10 °C, si presenta un valor habitual de α de 0,001 K^{-1}, aproximadamente independiente de la temperatura.

La Ecuación (1.43) da $dV_P = \alpha V\, dT_P$. Como sólo nos piden una respuesta aproximada, y como las variaciones de T y V son pequeñas (α es pequeño), podemos aproximar el cociente dV_P/dT_P por el cociente entre cambios finitos $\Delta V_P/\Delta T_P$, obteniendo $\Delta V_P/V \approx \alpha\, \Delta T_P = (0{,}001\ K^{-1}) \times \times (10\ K) = 0{,}01 = 1\,\%$.

EJERCICIO. Para el agua a 80 °C y 1 atm, $\alpha = 6{,}412_7 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ y $\rho = 0{,}971792\ g/cm^3$. Usando la aproximación $dV_P/dT_P \approx \Delta V_P/\Delta T_P$, válida cuando ΔT_P es pequeño, calcule la densidad del agua a 81 °C y 1 atm, y compare su resultado con el valor verdadero, 0,971166 g/cm^3. (*Respuesta*: 0,971169 g/cm^3.)

La colección más exhaustiva de datos físicos y químicos es el Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen* (*Datos numéricos y relaciones funcionales*), publicado por Springer-Verlag. La sexta edición consta de 28 libros publicados entre 1950 y 1980. Una «nueva serie» de volúmenes comenzó en 1961 y hasta el momento contiene mas de 250 libros, cada uno de ellos con texto en alemán y en inglés. Una fuente muy útil de datos experimentales es el *Handbook of Chemistry and Physics* (publicado anualmente por CRC Press); las ediciones más recientes del *Handbook* son las más fiables.

1.8 CÁLCULO INTEGRAL

Hemos repasado el cálculo diferencial en la Sección 1.6. Antes de repasar el cálculo integral, recordaremos algunas propiedades de los sumatorios.

Sumatorios. La notación de los sumatorios es, por definición,

$$\sum_{i=1}^{n} a_i \equiv a_1 + a_2 + \cdots + a_n \qquad \textbf{(1.49)*}$$

Por ejemplo, $\Sigma_{i=1}^{3} i^2 = 1^2 + 2^2 + 3^2 = 14$. Cuando los límites de un sumatorio son evidentes, suelen omitirse. Algunas identidades útiles que se deducen de la definición (1.49) son (Prob. 1.58):

$$\sum_{i=1}^{n} ca_i = c\sum_{i=1}^{n} a_i, \qquad \sum_{i=1}^{n}(a_i + b_i) = \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i \qquad \textbf{(1.50)*}$$

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i b_j = \sum_{i=1}^{n} a_i \sum_{j=1}^{n} b_j \qquad (1.51)$$

Cálculo integral. Con frecuencia se quiere encontrar una función $y(x)$ de la que se conoce su función derivada $f(x)$; $dy/dx = f(x)$. La función y más general que satisface esta ecuación se llama **integral indefinida** (o *antiderivada*) de $f(x)$, y se representa por $\int f(x)\,dx$.

$$\text{Si } dy/dx = f(x) \quad \text{entonces } y = \int f(x)\,dx \tag{1.52}*$$

La función $f(x)$ que se integra en (1.52) se denomina **integrando**.

Como la derivada de una constante es cero, la integral indefinida de cualquier función contiene una constante aditiva arbitraria. Por ejemplo, si $f(x) = x$, su integral indefinida $y(x)$ es $\frac{1}{2}x^2 + C$, donde C es una constante arbitraria. Este resultado se verifica fácilmente comprobando que y satisface (1.52), es decir, comprobando que $(d/dx)(\frac{1}{2}x^2 + C) = x$. Para ahorrar espacio, las tablas de integrales indefinidas omiten a menudo la constante arbitraria C.

De las derivadas de la Sección 1.6 se deduce

$$\int af(x)\,dx = a\int f(x)\,dx, \quad \int [f(x) + g(x)]\,dx = \int f(x)\,dx + \int g(x)\,dx \tag{1.53}*$$

$$\int dx = x + C, \quad \int x^n\,dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \qquad \text{cuando } n \neq -1 \tag{1.54}*$$

$$\int \frac{1}{x}\,dx = \ln x + C, \quad \int e^{ax}\,dx = \frac{e^{ax}}{a} + C \tag{1.55}*$$

$$\int \operatorname{sen} ax\,dx = -\frac{\cos ax}{a} + C, \quad \int \cos ax\,dx = \frac{\operatorname{sen} ax}{a} + C \tag{1.56}*$$

donde a y n son constantes no nulas y C es una constante arbitraria. Para integrales más complicadas que las de las Ecuaciones (1.53) a (1.56), utilice una tabla de integrales o programas de ordenador que calculan integrales indefinidas.

Un segundo concepto importante del cálculo integral es la integral definida. Sea $f(x)$ una función continua, y sean a y b dos valores cualesquiera de x. La **integral definida** de f entre los límites a y b se representa mediante el símbolo

$$\int_a^b f(x)\,dx \tag{1.57}$$

En breve aclararemos por qué esta notación se parece a la de la integral indefinida. La integral definida (1.57) es un número cuyo valor se halla a partir de la siguiente definición. Se divide el intervalo entre a y b en n subintervalos, cada uno con anchura Δx, donde $\Delta x = (b - a)/n$ (véase la Figura 1.15). En cada subintervalo escogemos un punto cualquiera, llamando a estos puntos $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Evaluamos $f(x)$ en cada uno de estos puntos n y formamos la suma

$$\sum_{i=1}^{n} f(x_i)\,\Delta x = f(x_1)\,\Delta x + f(x_2)\,\Delta x + \cdots + f(x_n)\,\Delta x \tag{1.58}$$

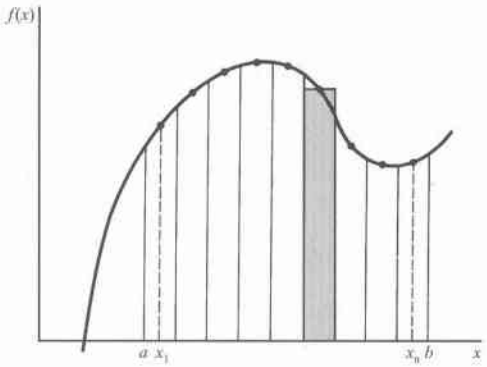


FIGURA 1.15
Definición de la integral definida.

A continuación obtenemos el límite de la suma (1.58) cuando el número de subintervalos n tiende a infinito, y por lo tanto la anchura Δx de cada uno de ellos tiende a cero. Este límite es, por definición, la integral definida (1.57):

$$\int_a^b f(x)\,dx \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{i=1}^{n} f(x_i)\,\Delta x \tag{1.59}$$

La definición de esta cantidad viene motivada por el hecho de que el miembro de la derecha en (1.59) aparece con mucha frecuencia en problemas físicos.

Cada término de la suma (1.58) es el área de un rectángulo de anchura Δx y altura $f(x_i)$. En la Figura 1.15 se indica un rectángulo típico mediante un sombreado. Al hacer el límite cuando $\Delta x \to 0$, el área total de estos n rectángulos se hace igual al área bajo la curva de $f(x)$ entre a y b. Por lo tanto, podemos interpretar la integral definida como un área. Las áreas situadas por debajo del eje x, donde $f(x)$ es negativa, dan lugar a contribuciones negativas a la integral definida.

La utilización de la definición (1.59) para calcular una integral definida sería tedioso. El teorema fundamental del cálculo integral (que se demuestra en cualquier texto de cálculo) nos permite evaluar una integral definida de $f(x)$ a partir de una integral indefinida $y(x)$ de $f(x)$, según:

$$\int_a^b f(x)\,dx = y(b) - y(a), \qquad \text{donde } y(x) = \int f(x)\,dx \tag{1.60}*$$

Por ejemplo, si $f(x) = x$, $a = 2$, $b = 6$, podemos tomar $y = \frac{1}{2}x^2$ (o $\frac{1}{2}x^2$ más una constante) y (1.60) proporciona $\int_2^6 x\,dx = \frac{1}{2}(6^2) - \frac{1}{2}(2^2) = 16$.

La variable de integración x de la integral definida en el miembro izquierdo de (1.60) no aparece en el resultado final (el miembro de la derecha). Así que no importa qué símbolo usemos para esta variable. Si evaluamos $\int_2^6 z\,dz$, obtendremos también 16. En general, $\int_a^b f(x)\,dx = \int_a^b f(z)\,dz$. Por esta razón, la variable de integración de una integral definida se llama una **variable muda**. (La variable de integración en una integral indefinida no es una variable muda.) De forma similar, no importa qué símbolo se use para el índice del sumatorio en (1.49). Si se sustituye i por j se obtiene exactamente la misma suma en el lado derecho, por lo que i en (1.49) es un índice mudo.

Dos identidades que se obtienen directamente a partir de (1.60) son $\int_a^b f(x)\,dx = -\int_b^a f(x)\,dx$ y $\int_a^b f(x)\,dx + \int_b^c f(x)\,dx = \int_a^c f(x)\,dx$.

El cambio de variable es un método importante para evaluar integrales. Por ejemplo, supongamos que queremos calcular $\int_2^3 x \exp(x^2)\,dx$. Sea $z \equiv x^2$; entonces $dz = 2x\,dx$, y

$$\int_2^3 xe^{x^2}\,dx = \frac{1}{2}\int_4^9 e^z\,dz = \frac{1}{2}e^z\Big|_4^9 = \frac{1}{2}(e^9 - e^4) = 4024{,}2$$

Fíjese que los límites han cambiado de acuerdo con la sustitución $z = x^2$.

A partir de (1.52) se deduce que la derivada de una integral indefinida es igual al integrando: $(d/dx)\int f(x)\,dx = f(x)$. Sin embargo, una integral definida es simplemente un número y no una función; por tanto, $(d/dx)\int_a^b f(x)\,dx = 0$.

La integración respecto a x de una función de dos variables se define de forma similar a (1.52) y (1.59). Si $y(x, z)$ es la función más general que satisface

$$\left[\frac{\partial y(x, z)}{\partial x}\right]_z = f(x, z) \tag{1.61}$$

entonces la integral indefinida de $f(x, z)$ respecto a x es

$$\int f(x, z)\,dx = y(x, z) \tag{1.62}$$

Por ejemplo, si $f(x, z) = xz^3$, entonces $y(x, z) = \frac{1}{2}x^2z^3 + g(z)$, donde g es una función arbitraria de z. Si y satisface (1.61), se puede demostrar [análogamente a (1.60)] que una integral definida de $f(x, z)$ viene dada por

$$\int_a^b f(x, z)\,dx = y(b, z) - y(a, z) \tag{1.63}$$

Por ejemplo, $\int_2^6 xz^3\,dx = \frac{1}{2}(6^2)z^3 + g(z) - \frac{1}{2}(2^2)z^3 - g(z) = 16z^3$.

Las integrales (1.62) y (1.63) son similares a integrales ordinarias de una función $f(x)$ de una sola variable, ya que en el proceso de integración hemos considerado la segunda variable independiente z como una constante; z se comporta más como un parámetro que como una variable. (Un **parámetro** es una magnitud que es constante en cada caso particular pero cuyo valor puede cambiar de un caso a otro. Por ejemplo, en la segunda ley de Newton $F = ma$, la masa m es un parámetro. Para un cuerpo dado cualquiera m es constante, pero su valor cambia de un cuerpo a otro.) Al contrario de lo que ocurre en las integrales (1.62) y (1.63), en termodinámica integraremos con frecuencia una función de dos o más variables en la cual todas las variables cambian en la integración. Tales integrales se denominan integrales de línea y se tratarán en el Capítulo 2.

EJEMPLO 1.5

Cambio de volumen asociado a un cambio de temperatura

Un líquido con coeficiente de dilatación cúbica α se encuentra inicialmente en unas condiciones de temperatura y volumen T_1 y V_1. Si se calienta este

líquido desde T_1 hasta T_2 a presión constante, obtenga una expresión para V_2 haciendo la aproximación de considerar α independiente de T.

Tenemos $\alpha \equiv (1/V)\,(\partial V/\partial T)_P = V^{-1}\,dV_P/dT_P$, donde dV_P y dT_P son cambios infinitesimales a P constante. Por lo tanto, $V^{-1}\,dV_P = \alpha\,dT_P$. Integrando a P constante se obtiene

$$\int_1^2 V^{-1}\,dV = \int_1^2 \alpha\,dT \text{ de forma que } \ln V|_1^2 \approx \alpha T|_1^2 \text{ y } \ln V_2 - \ln V_1 \approx \alpha(T_2 - T_1)$$

EJERCICIO. Si se comprime isotermamente un líquido desde el estado P_1, V_1 hasta P_2, V_2, encuentre una expresión para V_2 en función de P_1, V_1, P_2 y κ; desprecie la dependencia de κ con la presión. [*Respuesta*: $\ln V_2 \approx \approx \ln V_1 - \kappa(P_2 - P_1)$.]

Logaritmos. Al integrar $1/x$ se obtiene el logaritmo natural $\ln x$. Los logaritmos se usan con mucha frecuencia en las deducciones y los cálculos de la química física, por lo que conviene repasar sus propiedades. Si $x = a^s$, entonces se dice que el exponente s es el **logaritmo** (log) de x en base a: si $a^s = x$, entonces $\log_a x = s$. La base más importante es el número irracional $e = 2{,}71828...$, definido como el límite de $(1 + b)^{1/b}$ cuando $b \to 0$. Los logaritmos en base e se llaman **logaritmos naturales** (o neperianos) y se escriben como $\ln x$. En los cálculos prácticos se usan con frecuencia logaritmos en base 10, llamados **logaritmos comunes** (o decimales), que se escriben como $\log x$, $\log_{10} x$, o $\lg x$. Tenemos

$$\ln x \equiv \log_e x, \qquad \log x \equiv \log_{10} x \tag{1.64}*$$

$$\text{Si } 10^t = x, \quad \text{entonces } \log x = t. \qquad \text{Si } e^s = x, \quad \text{entonces } \ln x = s \tag{1.65}$$

A partir de (1.65) tenemos

$$e^{\ln x} = x \qquad \text{y} \qquad 10^{\log x} = x \tag{1.66}$$

De (1.65) se deduce que $\ln e^s = s$. Como $e^{\ln x} = x = \ln e^x$, las funciones exponencial y logaritmo natural son inversas entre sí. La función e^x suele escribirse como $\exp x$. Es decir, $\exp x \equiv e^x$. Como $e^1 = e$, $e^0 = 1$, y $e^{-\infty} = 0$, tenemos $\ln e = 1$, $\ln 1 = 0$ y $\ln 0 = -\infty$. Sólo se pueden tomar logaritmos o exponenciales de magnitudes adimensionales.

Algunas identidades que se obtienen de la definición (1.65) son

$$\ln xy = \ln x + \ln y, \qquad \ln (x/y) = \ln x - \ln y \tag{1.67}*$$

$$\ln x^k = k \ln x \tag{1.68}*$$

$$\ln x = (\log_{10} x)/(\log_{10} e) = \log_{10} x \ln 10 = 2{,}3026 \log_{10} x \tag{1.69}$$

Para calcular el logaritmo de un número mayor que 10^{100} o menor que 10^{-100}, que no son admitidos por la mayor parte de las calculadoras, usamos $\log(ab) = \log a + \log b$ y $\log 10^b = b$. Por ejemplo,

$$\log_{10} (2{,}75 \times 10^{-150}) = \log_{10} 2{,}75 + \log_{10} 10^{-150} = 0{,}439 - 150 = -149{,}561$$

Para hallar el antilogaritmo de un número mayor de 100 o menor de −100 procedemos de la siguiente forma. Si sabemos que $\log_{10} x = -184{,}585$, entonces

$$x = 10^{-184{,}585} = 10^{-0{,}585}\ 10^{-184} = 10^{-184}/10^{0{,}585}$$
$$= 10^{-184}/3{,}85 = 2{,}60 \times 10^{-185}$$

Estos procedimientos se pueden emplear también para calcular logaritmos y antilogaritmos por medio de tablas.

1.9

SUGERENCIAS PARA EL ESTUDIO

Una reacción común ante un curso de química física es que un estudiante piense: «Parece un curso duro, así que más vale que memorice todas las ecuaciones, o no lo sacaré». Tal reacción es comprensible, sobre todo porque muchos de nosotros hemos tenido profesores que hacían hincapié en la memorización rutinaria, más que en la comprensión, como método de enseñanza.

En realidad, no son tantas las ecuaciones que hay que recordar (han sido indicadas con un asterisco), y la mayor parte de ellas son tan simples que sólo requieren un pequeño esfuerzo de memorización. Ser capaz de reproducir una ecuación no garantiza saber aplicarla para resolver problemas. Para utilizar correctamente una ecuación debemos entenderla. Esto no sólo implica conocer el significado de los símbolos, sino también cuándo se puede aplicar la ecuación y cuándo no. Todo el mundo conoce la ecuación de los gases ideales $PV = nRT$, pero es asombroso con qué frecuencia la aplican los estudiantes en problemas de líquidos o sólidos. Otra parte de entender una ecuación es saber de dónde proviene. ¿Es simplemente una definición? ¿O es una ley que representa una generalización de las observaciones experimentales? ¿Es acaso una regla empírica pobre que sólo tiene validez aproximada? ¿O es una deducción que parte de las leyes básicas de la termodinámica, y está exenta de aproximaciones? ¿O por el contrario, aunque parta de las leyes de la termodinámica, incluye aproximaciones que limitan su aplicación?

Además de entender las ecuaciones importantes, usted debería conocer también el significado de los distintos términos definidos (sistema cerrado, gas ideal, etcétera). La escritura en negrita (por ejemplo **isoterma**) se usa para términos muy importantes cuando se definen por vez primera. Otros de menos importancia se imprimen en cursiva (por ejemplo *isobara*). Si encuentra un término cuyo significado ha olvidado, consulte el índice; el número de la página donde se define un término está escrito en negrita.

La resolución de los problemas es fundamental para aprender química física. En la Sección 2.12 se dan sugerencias para resolver problemas. Es una buena idea que compruebe si ha entendido verdaderamente una sección trabajando en algunos problemas relevantes tan pronto como haya terminado de estudiarla. No espere hasta que crea que domina completamente una sección antes de empezar a intentar solucionar los problemas. Los problemas de este libro están clasificados por secciones.

Es importante mantener el estudio de la asignatura «al día». Estudiar atropelladamente antes del examen no da resultado en química física, debido a que hay que aprender muchos conceptos y se requiere mucha práctica resolviendo problemas para dominar estos conceptos. La mayoría de los estudiantes encuentran que necesitan dedicar más tiempo de estudio y de resolución de problemas para la química física que para otros cursos universitarios, así que asegúrese de organizarse dejando el tiempo suficiente para este curso.

Haga del estudio un proceso activo. Lea con un lápiz a mano y úselo para verificar las ecuaciones, subrayar las ideas clave, hacer anotaciones al margen y apuntar preguntas que quiera hacerle al profesor. Separe los principios básicos de los detalles ilustrativos o la digresión. En este libro se usa un tamaño de letra menor para introducir conceptos históricos, avanzados o secundarios.

Después de leer una sección, escriba un resumen de los puntos importantes. Esta es una forma de aprender mucho más eficaz que releer una y otra vez las materias. Usted podría pensar que hacer resúmenes es una pérdida de tiempo, puesto que ya se proporcionan resúmenes de los capítulos. Sin embargo, al preparar su propio resumen la materia a estudiar tendrá para usted mucho más sentido que si lee simplemente el de final del capítulo.

Un psicólogo llevó a cabo un proyecto para mejorar los hábitos de estudio que tuvo efectos espectaculares, aumentando el rendimiento de los estudiantes. Una técnica clave consistía en hacer que los estudiantes cerraran el libro a final de cada sección y emplearan unos minutos resumiendo el material; el resumen se confrontaba luego con la sección del libro. [L. Fox, en R. Ulrich et al. (eds.), *Control of Human Behavior*, Scott, Foresman, 1966, págs. 85-90.]

Antes de leer un capítulo en detalle, empiece por hojearlo, leyendo sólo los encabezamientos de las secciones, el primer párrafo de cada sección, el resumen y algunos de los problemas al final del capítulo. Esto da una idea de la estructura del capítulo y hace que la lectura de cada sección cobre más sentido. Al leer los problemas primero se adquiere una idea de lo que se pretende aprender en el capítulo.

Quizá quiera estudiar de vez en cuando con otra persona. Discutir problemas con otras personas puede ayudar a clarificar las ideas sobre la materia.

Algunas sugerencias para preparar un examen son:

1. Aprenda el significado de todos los términos escritos en negrita.
2. Memorice todas las ecuaciones con asterisco y sus condiciones de aplicabilidad. (No memorice las ecuaciones sin asterisco.)
3. Asegúrese de que *entiende* todas las ecuaciones con asterisco.
4. Repase sus apuntes de clase.
5. Rehaga aquellos problemas con los que haya tenido alguna dificultad.
6. Además de los problemas sugeridos por el profesor o resueltos en clase, intente resolver otros como práctica adicional.
7. Haga resúmenes en caso de no haberlos hecho hasta entonces.
8. Compruebe que entiende todos los conceptos mencionados en los resúmenes al final del capítulo y que puede hacer todos los cálculos que se mencionan en ellos.
9. Prepárese un examen práctico, escogiendo algunos problemas relevantes de la colección propuesta y resolviéndolos en un intervalo de tiempo igual al que se deja en un examen.

Como nos ocurre a todos, sus posibilidades para comprender y aprender son finitas, y el tiempo de que dispone es limitado, por lo que es mejor aceptar el hecho de que probablemente habrá algo de materia que no llegará a entender totalmente. Nadie entiende todo completamente.

1.10

RESUMEN

Las cuatro ramas de la química física son la termodinámica, la química cuántica, la mecánica estadística y la cinética.

La termodinámica estudia las relaciones entre las propiedades macroscópicas de equilibrio en un sistema. Algunos conceptos importantes en termodinámica son *sistema* (*abierto* frente a *cerrado*; *aislado* frente a *no aislado*; *homogéneo* frente a *heterogéneo*); *alrededores*; *paredes* (*rígidas* frente a *móviles*; *permeables* frente a *impermeables*; *adiabáticas* frente a *térmicamente conductoras*); *equilibrio* (*mecánico*, *material*, *térmico*); *funciones de estado* (*extensivas* frente a *intensivas*); *fase*, y *ecuación de estado*.

La temperatura se define como una función de estado intensiva que tiene el mismo valor para dos sistemas en equilibrio térmico y un valor diferente para dos sistemas que no están en equilibrio térmico. El establecimiento de una escala de temperaturas es arbitrario, pero elegimos la escala absoluta del gas ideal definida por la Ecuación (1.15).

Un gas ideal es el que obedece la ecuación de estado $PV = nRT$. Los gases reales cumplen esta ecuación sólo en el límite de densidad cero. A temperaturas y presiones ordinarias la aproximación de gas ideal será casi siempre adecuada para nuestros propósitos. Para una mezcla de gases ideales, $PV = n_{tot}RT$. La presión parcial del gas i en cualquier mezcla es $P_i \equiv x_i P$, donde la fracción molar de i es $x_i \equiv n_i/n_{tot}$.

Se han repasado los cálculos diferencial e integral, y se han dado algunas relaciones útiles entre derivadas parciales [Ecs. (1.30), (1.32), (1.34) y (1.36)].

Las propiedades termodinámicas α (dilatación térmica) y κ (compresibilidad isoterma) se definen como $\alpha \equiv (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ y $\kappa \equiv -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ para un sistema de composición fija.

La clave para aprender química física es entender. La simple memorización no es suficiente.

En este capítulo se tratan los siguientes tipos importantes de cálculos:

- Cálculo de P (o V o T) de un gas ideal o de una mezcla de gases ideales usando $PV = nRT$.
- Cálculo de la masa molar de un gas ideal usando $PV = nRT$ y $n = m/M$.
- Cálculo de la densidad de un gas ideal.
- Cálculos que involucran presiones parciales.
- Uso de α o κ para obtener variaciones de volumen producidas por cambios de T o P.
- Derivación y derivación parcial de funciones.
- Integración indefinida y definida de funciones.

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Temperatura: *Quinn*, *Shoemaker*, *Garland y Nibler*, cap. XVIII; *McGlashan*, cap. 3; *Zemansky y Dittman*, cap. 1. Medida de la presión: *Rossiter*, *Hamilton y Baetzold*, vol. VI, cap. 2. Cálculo: C. E. Swartz, *Used Math for the First Two Years of College Science*, Prentice-Hall, 1973.

Valores de ρ, α y κ: *Landolt-Börnstein*, 6.ª ed., vol. II, parte 1, págs. 378-731.

PROBLEMAS

Sección 1.2

1.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) Un sistema cerrado no puede interaccionar con sus alrededores. (*b*) La densidad es una propiedad intensiva. (*c*) El océano Atlántico es un sistema abierto. (*d*) Un sistema homogéneo debe ser una sustancia pura. (*e*) Un sistema que contiene una única sustancia debe ser homogéneo.

1.2. Diga cuáles de los siguientes sistemas son cerrados o abiertos, aislados o no aislados: (*a*) un sistema encerrado

entre paredes rígidas, impermeables y térmicamente conductoras; (*b*) un ser humano; (*c*) el planeta Tierra.

1.3. ¿Cuántas fases hay en un sistema que consiste en (*a*) $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$; (*b*) tres trozos de AgBr sólido, un trozo de AgCl sólido y una solución acuosa saturada de estas sales.

1.4. Explique por qué la definición de una pared adiabática en la Sección 1.2 especifica que la pared sea rígida e impermeable.

1.5. La densidad del oro es 19,3 g/cm^3 a temperatura ambiente y 1 atm. (*a*) Exprese esta densidad en kg/m^3. (*b*) Si el oro se vende a 300 € la onza, ¿por cuánto se vendería un metro cúbico? Una onza = 480 granos; 1 grano = (1/7000) libra; una libra = 453,59 g.

Sección 1.4

1.6. ¿Verdadero o falso? (*a*) Un gramo es un número de Avogadro veces más pesado que una uma. (*b*) La constante de Avogadro N_A no tiene unidades. (*c*) Las fracciones molares son propiedades intensivas. (*d*) Un mol de agua contiene el número de Avogadro de moléculas de agua.

1.7. Para el O_2, dé (*a*) el peso molecular; (*b*) la masa molecular; (*c*) la masa molecular relativa; (*d*) la masa molar.

1.8. Una disolución de HCl en agua tiene el 12,0 % en masa de HCl. Calcule las fracciones molares de HCl y H_2O en esta disolución.

1.9. Calcule la masa en gramos de (*a*) un átomo de carbono; (*b*) una molécula de agua.

Sección 1.5

1.10. ¿Verdadero o falso? (*a*) En la escala Celsius, el punto de ebullición del agua es ligeramente inferior a 100,00 °C. (*b*) Multiplicar por dos la temperatura absoluta de un gas ideal a volumen y cantidad de gas constantes multiplicará por dos la presión. (*c*) El cociente PV/mT es el mismo para todos los gases en el límite de presión cero. (*d*) El cociente PV/nT es el mismo para todos los gases en el límite de presión cero. (*e*) Todos los gases ideales tienen la misma densidad a 25 °C y 1 bar. (*f*) Todos los gases ideales tienen igual número de moléculas por unidad de volumen a 25 °C y 10 bar de presión.

1.11. Haga las siguientes conversiones: (*a*) 5,5 m^3 a cm^3; (*b*) 1,0 GPa a bar (donde 1 GPa $\equiv 10^9$ Pa); (*c*) 1,0 GPa a atm; (*d*) 1,5 g/cm^3 a kg/m^3.

1.12. En la Figura 1.2, si el nivel del mercurio en las ramas izquierda y derecha del manómetro es de 30,43 y 20,21 cm, respectivamente, sobre su parte inferior, y si la presión barométrica es de 754,6 torr, calcule la presión del sistema. Desprecie las correcciones de las lecturas del manómetro y el barómetro debidas a la temperatura.

1.13. (*a*) Un físico del siglo XVII construyó un barómetro con agua que salía por un agujero en el tejado de su casa, para que sus vecinos pudieran predecir el tiempo a partir de la altura del agua. Suponga que a 25 °C un barómetro de mercurio marca 30,0 pulgadas. ¿Cuál sería la altura correspondiente de la columna en un barómetro de agua? Las densidades del mercurio y del agua a 25 °C son 13,53 y 0,997 g/cm^3, respectivamente. (*b*) ¿Qué presión en atmósferas corresponde a 30,0 pulgadas de un barómetro de mercurio a 25 °C en un lugar donde g = 978 cm/s^2?

1.14. Deduzca la Ecuación (1.17) a partir de la Ecuación (1.18).

1.15. (*a*) ¿Cuál es la presión ejercida por 24,0 g de dióxido de carbono en un recipiente de 5,00 L a 0 °C? (*b*) Una regla aproximada es que un mol de gas ocupa un pie cúbico a temperatura y presión ambiente (25 °C y 1 atm). Calcule el porcentaje de error resultante de utilizar esta regla. Una pulgada = 2,54 cm.

1.16. Una muestra de 87 mg de un gas ideal a una presión de 0,600 bar duplica su volumen y triplica su temperatura absoluta. Calcule su presión final.

1.17. Para cierto hidrocarburo gaseoso, 20,0 mg ejercen una presión de 24,7 torr en un recipiente de 500 cm^3 a 25 °C. Calcule la masa molar y el peso molecular, e identifique el gas.

1.18. Calcule la densidad del N_2 a 20 °C y 0,967 bar.

1.19. Para 1,0000 mol de N_2 gaseoso a 0,00 °C, se miden los siguientes volúmenes en función de la presión:

P/atm	1,0000	3,0000	5,0000
V/cm^3	22.405	7461,4	4473,1

Calcule y represente PV/nT frente a P para estos tres puntos y extrapole a P = 0 para evaluar R.

1.20. Se ha medido la densidad de una amina gaseosa a 0 °C en función de la presión, obteniendo los valores:

P/atm	0,2000	0,5000	0,8000
ρ/(g/L)	0,2796	0,7080	1,1476

Represente P/ρ frente a P y extrapole a P = 0 para obtener un valor exacto del peso molecular. Identifique el gas.

1.21. Después de colocar 1,60 moles de gas amoniaco en un recipiente de 1600 cm^3 a 25 °C, éste se calienta hasta 500 K. A esta temperatura el amoniaco se descompone parcialmente en N_2 y H_2, y se mide una presión de 4,85 MPa. Calcule el número de moles de cada componente a 500 K.

1.22. Un estudiante intenta combinar la ley de Boyle y la de Charles como sigue: «Tenemos $PV = K_1$ y $V/T = K_2$. Dos igualdades multiplicadas miembro a miembro dan lugar a una igualdad; multiplicando una ecuación por la otra resulta

$PV^2/T = K_1K_2$. El producto K_1K_2 de dos constantes es una constante, de forma que PV^2/T es una constante para una cantidad fija de gas ideal». ¿Cuál es el error de este razonamiento?

1.23. Demuestre que las ecuaciones $PV/T = C_1$ para m constante y $V/m = C_2$ para T y P constantes conducen a PV/mT = constante.

1.24. Cierta mezcla gaseosa se encuentra a 3450 kPa de presión y se compone de 20,0 g de O_2 y 30,0 g de CO_2. Calcule la presión parcial del CO_2.

1.25. Un matraz de 1,00 L lleno de metano a una presión 10,0 kPa se conecta a un matraz de 3,00 L con hidrógeno a una presión de 20,0 kPa; ambos matraces están a la misma temperatura. (*a*) Después de que los gases se mezclen, ¿cuál es la presión total? (*b*) ¿Cuál es la fracción molar de cada componente en la mezcla?

1.26. Un estudiante descompone $KClO_3$ y recoge 36,5 cm^3 de O_2 sobre agua a 23 °C. El barómetro del laboratorio indica 751 torr. La presión de vapor del agua a 23 °C es 21,1 torr. Calcule el volumen que ocuparía el oxígeno seco a 0 °C y 1,000 atm.

1.27. Dos matraces vacíos de igual volumen se conectan por medio de un tubo de volumen despreciable. Uno de los matraces se introduce en un baño de temperatura constante a 200 K y el otro en un baño a 300 K, y a continuación se inyecta en el sistema 1 mol de gas ideal. Calcule el número final de moles de gas en cada matraz.

1.28. Una bomba difusora de aceite, ayudada por una bomba mecánica, puede producir fácilmente un «vacío» con una presión de 10^{-6} torr. Algunas bombas especiales pueden reducir P hasta 10^{-11} torr. A 25 °C, calcule el número de moléculas por cm^3 en un gas a (*a*) 1 atm; (*b*) 10^{-6} torr; (*c*) 10^{-11} torr.

1.29. Cierta mezcla de He y Ne en un matraz de 356 cm^3 pesa 0,1480 g y se encuentra a 20 °C y 748 torr. Calcule la masa y la fracción molar de He.

1.30. El radio de la Tierra es $6{,}37 \times 10^6$ m. Calcule la masa de la atmósfera terrestre. (Desprecie la dependencia de g con la altitud.)

1.31. (*a*) Si 10^5 P/bar = 6,4, ¿cuánto vale P? (*b*) Si 10^{-2} T/K = = 4,60, ¿cuánto vale T? (*c*) Si $P/(10^3$ bar) = 1,2, ¿cuánto vale P? (*d*) Si 10^3 (K/T) = 3,20, ¿cuánto vale T?

1.32. Cierta mezcla de N_2 y O_2 tiene una densidad 1,185 g/L a 25 °C y 101,3 kPa. Calcule la fracción molar de O_2 en la mezcla. (*Sugerencia*: Los datos que se dan y los que se desconocen son propiedades intensivas, luego el problema se puede resolver considerando cualquier cantidad conveniente de mezcla.)

1.33. Las fracciones molares de los principales componentes del aire seco a nivel del mar son $x_{N_2} = 0{,}78$, $x_{O_2} = 0{,}21$, $x_{Ar} = 0{,}0093$, $x_{CO_2} = 0{,}0003$. (*a*) Calcule la presión parcial de cada uno de estos gases en el aire seco a 1 atm y 20 °C. (*b*) Calcule la masa de cada uno de estos gases en una habitación de 15 pies × 20 pies × 10 pies a 20 °C, si el barómetro marca 740 torr y la humedad relativa del aire es cero. Además, calcule la densidad del aire en la habitación. ¿Qué tiene mayor masa, usted o el aire en la habitación de este problema?

Sección 1.6

1.34. En la Figura 1.15, señale todos los puntos en los que df/dx es cero y las regiones de la curva en las que df/dx es negativo.

1.35. Sea $y = x^2 + x - 1$. Calcule la pendiente de la curva de y frente a x en $x = 1$ dibujando la tangente a la curva en ese punto y determinando su pendiente. Compare el resultado con el valor exacto encontrado mediante el cálculo.

1.36. Calcule d/dx de (*a*) $2x^3e^{-3x}$; (*b*) $5e^{-3x^2}$; (*c*) ln $2x$; (*d*) $1/(1 - x)$; (*e*) $x/(x + 1)$; (*f*) ln $(1 - e^{-2x})$; (*g*) sen^2 $3x$.

1.37. (*a*) Calcule dy/dx para $xy = y - 2$. (*b*) Calcule $d^2(x^2e^{3x})/dx^2$. (*c*) Calcule dy para $y = 5x^2 - 3x + 2/x - 1$.

1.38. Utilice una calculadora para encontrar los límites: (*a*) $\lim_{x \to 0} x^x$ cuando $x > 0$; (*b*) $\lim_{x \to 0} (1 + x)^{1/x}$.

1.39. (*a*) Estime la primera derivada de la función $y = e^{x^2}$ en $x = 2$ utilizando una calculadora para evaluar el cociente $\Delta y/\Delta x$ para $\Delta x = 0{,}1$; 0,01; 0,001; etc. Fíjese en la pérdida de cifras significativas en Δy a medida que decrece Δx. Si tiene una calculadora programable, puede intentar hacer un programa para este problema. (*b*) Compare el resultado del apartado (*a*) con el exacto.

1.40. Calcule $\partial/\partial y$ de: (*a*) sen (axy); (*b*) cos (by^2z); (*c*) $xe^{y/y}$; (*d*) tan $(3x + 1)$; (*e*) $1/(e^{-ay} + 1)$; (*f*) $f(x)g(y)h(z)$.

1.41. Calcule $(\partial/\partial T)_{P,n}$ de: (*a*) nRT/P; (*b*) P/nRT^2 (siendo R una constante).

1.42. (*a*) Si $y = 4x^3 + 6x$, calcule dy. (*b*) Si $z = 3x^2y^3$, calcule dz. (*c*) Si $P = nRT/V$, donde R es una constante y todas las demás magnitudes son variables, calcule dP.

1.43. Sea $z = x^5/y^3$. Calcule las cuatro derivadas parciales segundas de z; compruebe que $\partial^2 z/(\partial x \partial y) = \partial^2 z/(\partial y \partial x)$.

1.44. (*a*) Para un gas ideal, utilice una ecuación como la (1.30) para demostrar que $dP = P(n^{-1}\,dn + T^{-1}\,dT - V^{-1}\,dV)$ (que puede escribirse también como d ln $P = d$ ln $n +$ $+ d$ ln $T - d$ ln V). (*b*) Suponga que 1,0000 mol de gas ideal a 300,00 K en un recipiente de 30,000 L incrementa su temperatura en 1,00 K y su volumen en 0,050 L. Utilice el resultado de (*a*) para estimar el cambio en la presión, ΔP. (*c*) Calcule ΔP exactamente para el cambio del caso (*b*) y compárelo con el estimado a partir de dP.

Sección 1.7

1.45. Calcule el volumen molar de un gas ideal a 20,0 °C y 1,000 bar.

1.46. (*a*) Escriba la ecuación de Van der Waals (1.39) usando el volumen molar en lugar de V y n. (*b*) Si se utiliza el bar, los centímetros cúbicos, moles y grados Kelvin como unidades de P, V, n y T, obtenga las unidades de a y b en la ecuación de Van der Waals.

1.47. Para un líquido que se comporte de acuerdo a la ecuación de estado (1.40), deduzca las expresiones de α y κ.

1.48. Para el H_2O a 50 °C y 1 atm, $\rho = 0{,}98804$ g/cm^3 y $\kappa = 4{,}4 \times 10^{-10}$ Pa^{-1}. (*a*) Calcule el volumen molar del agua a 50 °C y 1 atm. (*b*) Calcule el volumen molar del agua a 50 °C y 100 atm. Desprecie la dependencia de κ con la presión.

1.49. Para un gas ideal: (*a*) dibuje aproximadamente algunas isobaras en un diagrama de V_m-T; (*b*) dibuje aproximadamente algunas isocoras en un diagrama P-T.

1.50. Un gas hipotético obedece la ecuación de estado $PV = nRT(1 + aP)$, donde a es una constante. Para este gas: (*a*) demuestre que $\alpha = 1/T$ y $\kappa = 1/P(1 + aP)$; (*b*) compruebe que $(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\kappa$.

1.51. Utilice los siguientes valores de la densidad del agua en función de T y P para estimar α, κ y $(\partial P/\partial T)_{V_m}$ del agua a 25 °C y 1 atm: 0,997044 g/cm^3 a 25 °C y 1 atm; 0,996783 g/cm^3 a 26 °C y 1 atm; 0,997092 g/cm^3 a 25 °C y 2 atm.

1.52. Para el $H_2O(l)$ a 50 °C y 1 atm, $\alpha = 4{,}576 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $\kappa = 44{,}17 \times 10^{-6}$ bar^{-1} y $V_m = 18{,}2334$ cm^3/mol. (*a*) Estime V_{m,H_2O} a 52 °C y 1 atm, comparándolo con el valor experimental, 18,2504 cm^3/mol. Desprecie la dependencia de α con la temperatura. (*b*) Estime V_{m,H_2O} a 50 °C y 200 bar, comparándolo con el valor experimental, 18,078 cm^3/mol.

1.53. A partir de la Figura 1.14, mediante el trazado de líneas tangentes y midiendo sus pendientes, estime para el agua: (*a*) α a 100 °C y 500 bar; (*b*) κ a 300 °C y 2000 bar.

1.54. Para el H_2O a 17 °C y 1 atm, $\alpha = 1{,}7 \times 10^{-4}$ K^{-1} y $\kappa = 4{,}7 \times 10^{-5}$ atm^{-1}. Un recipiente rígido y cerrado está completamente lleno con agua líquida a 14 °C y 1 atm. Si la temperatura aumenta hasta 20 °C, estime la presión dentro del recipiente. Desprecie las variaciones de α y κ con la temperatura y la presión.

1.55. Dé una interpretación molecular de los siguientes hechos. (*a*) Para sólidos y líquidos, κ suele disminuir cuando aumenta la presión. (*b*) Para sólidos y líquidos, $(\partial\kappa/\partial T)_P$ suele ser positiva.

1.56. Estime el aumento de presión necesario para disminuir isotermamente en 1 % el volumen a 1 atm de: (*a*) un sólido típico con $\kappa = 5 \times 10^{-6}$ atm^{-1}; (*b*) un líquido típico con $\kappa = 1 \times 10^{-4}$ atm^{-1}.

Sección 1.8

1.57. (*a*) Evalúe $\sum_{J=0}^{4} (2J + 1)$. (*b*) Escriba la expresión $x_1V_1 + x_2V_2 + \cdots + x_SV_S$ utilizando la notación de sumatorio. (*c*) Escriba los términos individuales del doble sumatorio $\sum_{i=1}^{2} \sum_{j=4}^{6} b_{ij}$.

1.58. Demuestre las igualdades entre sumatorios de las expresiones (1.50) y (1.51). (*Sugerencia*: Escriba los términos individuales de los sumatorios.)

1.59. Evalúe las integrales: (*a*) $\int_3^{-2} (2V + 5V^2)\, dV$; (*b*) $\int_2^4 V^{-1}\, dV$; (*c*) $\int_1^{\infty} V^{-3}\, dV$; (*d*) $\int_0^{\pi/2} x^2 \cos x^3\, dx$.

1.60. Calcule (*a*) $\int \operatorname{sen} ax\, dx$; (*b*) $\int_0^{\pi} \operatorname{sen} ax\, dx$; (*c*) $(d/da) \int_0^{\pi} \operatorname{sen} ax\, dx$; (*d*) $\int (a/T^2)\, dT$.

1.61. Determine si cada una de las expresiones siguientes es un número o una función de x: (*a*) $\int e^{x^2}\, dx$; (*b*) $\int_1^2 e^{x^2}\, dx$; (*c*) $\sum_{x=1}^{203} e^{x^2}$.

1.62. ¿En cuál de las siguientes expresiones es t una variable muda? (*a*) $\int e^{t^2}\, dt$; (*b*) $\int_0^3 e^{t^2}\, dt$; (*c*) $\sum_{t=1}^{100} t^5$.

1.63. (*a*) Si $df(x)/dx = 2x^3 + 3e^{5x}$, calcule $f(x)$. (*b*) Si $\int f(x)\, dx = 3x^8 + C$, siendo C una constante, calcule $f(x)$.

1.64. (*a*) Utilice una calculadora programable o un ordenador para obtener aproximaciones a la integral $\int_2^3 x^2\, dx$ evaluando la suma (1.58) para intervalos $\Delta x = 0{,}1$, 0,01 y 0,001; tome los valores x_i en el límite izquierdo de cada subintervalo. Compare sus resultados con el valor exacto. (*b*) Utilice (1.58) con $\Delta x = 0{,}01$ para obtener un valor aproximado de $\int_0^1 e^{-x^2}\, dx$.

1.65. (*a*) Calcule $\log_{10}(4{,}2 \times 10^{1750})$. (*b*) Calcule ln $(6{,}0 \times 10^{-200})$. (*c*) Si $\log_{10} y = -138{,}265$, calcule y. (*d*) Si ln $z = 260{,}433$, calcule z.

1.66. Calcule (*a*) $\log_2 32$; (*b*) $\log_{43} 1$; (*c*) $\log_{26} 8$.

General

1.67. Clasifique cada una de las siguientes propiedades como intensiva o extensiva: (*a*) temperatura; (*b*) masa; (*c*) densidad; (*d*) intensidad de campo eléctrico; (*e*) α; (*f*) fracción molar de un componente.

1.68. Para el O_2 gaseoso en equilibrio térmico con azufre en ebullición se han medido los siguientes valores de PV_m frente a P:

P/torr	1000	500	250
PV_m/(L atm mol^{-1})	59,03	58,97	58,93

(Como P tiene unidades de presión, P/torr es adimensional.) A partir de la representación de estos datos, calcule el punto de ebullición del azufre.

1.69. ¿Verdadero o falso? (*a*) Todo sistema aislado es cerrado. (*b*) Todo sistema cerrado está aislado. (*c*) Para una cantidad fija de un gas ideal, el producto PV permanece constante durante cualquier proceso. (*d*) La presión de una mezcla de gases no ideales es igual a la suma de las presiones parciales definidas como $P_i \equiv x_i P$. (*e*) dy/dx es igual a $\Delta y/\Delta x$ para cualquier función y. (*f*) dy/dx es igual a $\Delta y/\Delta x$ sólo para las funciones que varían linealmente con x, según $y = mx + b$. (*g*) $\ln(b/a) = -\ln(a/b)$. (*h*) Si $\ln x$ es negativo, entonces x se encuentra entre 0 y 1. (*i*) Las isotermas de un gas ideal más alejadas de los ejes en una representación P frente a V corresponden a temperaturas más elevadas. (*j*) $\Sigma_{i=1}^{n} a_1 b_i = \Sigma_{i=1}^{n} a_i \Sigma_{i=1}^{n} b_i$.

CAPÍTULO

2

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

En el Capítulo 1 se ha introducido parte del vocabulario de la termodinámica y se ha definido una importante función de estado: la temperatura. Otra función de estado clave en termodinámica es la energía interna U, cuya existencia se postula en la primera ley de la termodinámica; esta ley es el tema principal del Capítulo 2. La primera ley establece que la energía total del sistema más la del entorno se mantiene constante (es conservada). Una función de estado estrechamente relacionada con la energía interna es la entalpía H, que se define en la Sección 2.5. Otras funciones de estado importantes que se introducen en este capítulo son las capacidades caloríficas a volumen constante y a presión constante, C_V y C_p (Sec. 2.6), que proporcionan las variaciones de la energía interna y de la entalpía con la temperatura [Ec. (2.53)]. Como preámbulo al cuerpo principal del capítulo, la Sección 2.1 repasa la mecánica clásica.

La energía interna de un sistema termodinámico es la suma de las energías moleculares, como será tratado en detalle en la Sección 2.11. *La energía es un concepto clave en todas las áreas de la química física.* En la química cuántica, una etapa clave para calcular las propiedades moleculares es resolver la ecuación de Schrödinger, la cual es una ecuación que proporciona los niveles de energía permitidos para una molécula. En mecánica estadística, la clave para la evaluación de las propiedades termodinámicas a partir de las propiedades moleculares es encontrar la denominada función de partición, la cual es una cierta sumatoria sobre todos los niveles de energía del sistema. La velocidad de una reacción química depende fuertemente de la energía de activación de la reacción. De forma más general, la cinética de una reacción es determinada por la denominada superficie de energía potencial de la reacción.

La importancia de la energía en la economía es obvia. El consumo mundial de energía en el año 2000 fue de 4×10^{20} J, principalmente de combustibles fósiles (aceite, carbón y gas natural).

2.1

MECÁNICA CLÁSICA

El trabajo y la energía son dos importantes conceptos en termodinámica. Ambos tienen su origen en la mecánica clásica, por lo que resulta útil repasar este tema antes de continuar con la termodinámica.

La **mecánica clásica** (formulada por primera vez por el alquimista, teólogo, físico y matemático Isaac Newton) estudia las leyes del movimiento de cuerpos macroscópicos, cuyas velocidades son pequeñas comparadas con la velocidad de la luz, c. Para cuerpos cuyas velocidades no son pequeñas comparadas con c, se debe usar la **mecánica relativista** de Einstein. Los sistemas termodinámicos consideramos que no se mueven a velocidades altas, por lo que no necesitamos preocuparnos de los efectos relativistas. Para objetos no macroscópicos (por ejemplo electrones) debe utilizarse la **mecánica cuántica**. Sin embargo, ésta no es necesaria para los sistemas termodinámicos, debido al tamaño macroscópico de los mismos.

Segunda ley de Newton. La ecuación fundamental de la mecánica clásica es la **segunda ley de Newton del movimiento**:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \qquad (2.1)^*$$

donde m es la masa de un cuerpo, $\mathbf{F}$ es el vector suma de todas las fuerzas que actúan sobre él en un instante determinado, y $\mathbf{a}$ es la aceleración que lleva el cuerpo en ese instante. $\mathbf{F}$ y $\mathbf{a}$ son **vectores** (indicados en negrita) que tienen magnitud y dirección. Los **escalares** (por ejemplo m) sólo tienen magnitud. Para definir la aceleración, construyamos un sistema de coordenadas con tres ejes x, y y z perpendiculares entre sí. Sea $\mathbf{r}$ el vector que va desde el origen de coordenadas a la partícula (Fig. 2.1). La **velocidad** de la partícula $\mathbf{v}$ es la derivada del vector de posición $\mathbf{r}$ respecto al tiempo:

$$\mathbf{v} \equiv d\mathbf{r}/dt \qquad (2.2)^*$$

El módulo (longitud) del vector $\mathbf{v}$ es la **celeridad** v de la partícula. La **aceleración a** es la derivada de la velocidad respecto al tiempo:

$$\mathbf{a} \equiv d\mathbf{v}/dt = d^2\mathbf{r}/dt^2 \qquad (2.3)^*$$

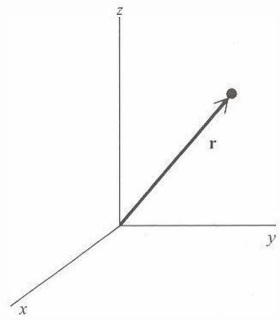


FIGURA 2.1
El vector desplazamiento $\mathbf{r}$ desde el origen hasta la partícula.

Un vector en un espacio tridimensional tiene tres componentes, uno a lo largo de cada uno de los ejes de coordenadas. Como la igualdad de los vectores supone la igualdad de sus componentes correspondientes, una ecuación vectorial es equivalente a tres ecuaciones escalares. Por ello, la segunda ley de Newton $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ equivale a tres ecuaciones:

$$F_x = ma_x, \qquad F_y = ma_y, \qquad F_z = ma_z \qquad (2.4)$$

donde F_x y a_x son las componentes x de la fuerza y de la aceleración. La componente x del vector de posición $\mathbf{r}$ es simplemente x, el valor de la coordenada x de la partícula. Por tanto, (2.3) nos da $a_x = d^2x/dt^2$, y (2.4) se convierte en

$$F_x = m\frac{d^2x}{dt^2}, \qquad F_y = m\frac{d^2y}{dt^2}, \qquad F_z = m\frac{d^2z}{dt^2} \qquad (2.5)$$

El *peso* W de un cuerpo es la fuerza gravitatoria ejercida por la Tierra sobre él. Si g es la aceleración debida a la gravedad, la segunda ley de Newton proporciona:

$$W = mg \qquad (2.6)$$

Unidades. Hay dos sistemas de unidades de uso común en mecánica. En el sistema mks, las unidades de longitud, tiempo y masa son metros (m), segundos (s) y kilogramos (kg), respectivamente. Una fuerza que produce una aceleración de un metro por segundo^2, cuando es aplicada a una masa de un kilogramo, se define como un **newton** (N):

$$1 \text{ N} \equiv 1 \text{ kg m/s}^2 \tag{2.7}$$

Las unidades de longitud, tiempo y masa en el sistema cgs son centímetros (cm), segundos (s) y gramos (g). La unidad cgs de fuerza es la *dina* (dina):

$$1 \text{ dina} \equiv 1 \text{ g cm/s}^2 \tag{2.8}$$

El lector puede verificar que

$$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dinas} \tag{2.9}$$

En 1960, la Conferencia General de Pesos y Medidas recomendó un único sistema de unidades para uso científico en todo el mundo. Es el llamado **Sistema Internacional de Unidades** (*Système International d'Unitès*) abreviadamente **SI**. En mecánica, el SI utiliza unidades mks. Si se siguen las unidades SI, las presiones deberían expresarse siempre en newton/metro^2 (pascales). Sin embargo, parece claro que muchos científicos continuarán utilizando unidades como atmósfera y torr durante muchos años. En la literatura científica actual se tiende a incrementar el uso de unidades SI, pero como gran parte continúa expresada en unidades arbitrarias, es necesario estar familiarizado con las unidades SI y con algunas de las arbitrarias más comunes. Las unidades SI para algunas cantidades mencionadas anteriormente son: metros para la longitud, kilogramos para la masa, segundos para el tiempo, metros cúbicos (m^3) para el volumen, kg/m^3 para la densidad, newton para la fuerza, pascal para la presión, kelvin para la temperatura, moles para la cantidad de sustancia y kg/mol para la masa molar.

Trabajo. Supongamos que una fuerza **F** actúa sobre un cuerpo mientras éste realiza un desplazamiento infinitesimal dx en la dirección x. La cantidad infinitesimal de **trabajo** dw realizada sobre el cuerpo por la fuerza **F** se define como

$$dw \equiv F_x\, dx \tag{2.10}*$$

donde F_x es la componente de la fuerza en la dirección del desplazamiento. Si el desplazamiento infinitesimal tiene componentes en las tres direcciones, entonces:

$$dw \equiv F_x\, dx + F_y\, dy + F_z\, dz \tag{2.11}$$

Consideremos ahora un desplazamiento finito. Para simplificar, supongamos que la partícula se mueve en una dimensión. Sobre la partícula actúa una fuerza $F(x)$ cuya magnitud depende de la posición de la partícula. Como estamos en una dimensión, F sólo tiene una componente y no es necesario considerarlo como un vector. El trabajo w realizado por F durante el desplazamiento de la partícula desde x_1 a x_2 es la suma de las cantidades infinitesimales de trabajo (2.10) realizado durante el desplazamiento: $w = \Sigma\, F(x)\, dx$. Pero esta suma de cantidades infinitesimales es la definición de una integral definida [Ec. (1.59)], de modo que

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F(x)\, dx \tag{2.12}$$

En el caso especial de que F sea constante durante el desplazamiento, la Ecuación (2.12) se convierte en

$$w = F(x_2 - x_1), \qquad \text{para } F \text{ constante} \tag{2.13}$$

De (2.10) se deduce que la unidad de trabajo es una fuerza por una longitud. Las unidades SI y cgs del trabajo son el **julio** (J) y el *ergio* (erg), respectivamente:

$$1 \text{ J} \equiv 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \tag{2.14}$$

$$1 \text{ erg} \equiv 1 \text{ dina cm} \tag{2.15}$$

Usando (2.9) se obtiene

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ ergs} \tag{2.16}$$

La *potencia* P se define como la velocidad a la que se realiza el trabajo. Si se hace un trabajo dw en un tiempo dt, entonces $P \equiv dw/dt$. La unidad SI de potencia es el *watt* (vatio, W): 1 W $\equiv$ 1 J/s.

Energía mecánica. Probaremos ahora un importante teorema en mecánica clásica, el *teorema de trabajo-energía*. Sea **F** la fuerza total que actúa sobre una partícula que se desplaza desde el punto 1 hasta el punto 2. La integración de (2.11) proporciona el trabajo total realizado sobre la partícula:

$$w = \int_1^2 F_x\, dx + \int_1^2 F_y\, dy + \int_1^2 F_z\, dz \tag{2.17}$$

La segunda ley de Newton nos dice: $F_x = ma_x = m(dv_x/dt)$. Además, $dv_x/dt = (dv_x/dx)(dx/dt) = (dv_x/dx)v_x$. Por tanto, $F_x = mv_x(dv_x/dx)$, con ecuaciones similares para F_y y F_z. Tenemos entonces que $F_x\, dx = mv_x\, dv_x$, y (2.17) se convierte en:

$$w = \int_1^2 mv_x\, dv_x + \int_1^2 mv_y\, dv_y + \int_1^2 mv_z\, dv_z$$

$$w = \tfrac{1}{2}m(v_{x2}^2 + v_{y2}^2 + v_{z2}^2) - \tfrac{1}{2}m(v_{x1}^2 + v_{y1}^2 + v_{z1}^2) \tag{2.18}$$

Definimos ahora la **energía cinética K** de la partícula como:

$$K \equiv \tfrac{1}{2}mv^2 = \tfrac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \tag{2.19}*$$

El segundo miembro de (2.18) es la energía cinética final K_2 menos la energía cinética inicial K_1:

$$w = K_2 - K_1 = \Delta K \qquad \text{sistema de una partícula} \tag{2.20}$$

donde ΔK es la variación de la energía cinética. El *teorema de trabajo-energía* (2.20) establece que el trabajo realizado sobre la partícula por la fuerza que actúa sobre ella es igual a la variación de la energía cinética de la partícula. Esto es válido gracias a la forma en que la energía cinética se ha definido.

Además de la energía cinética, hay otro tipo de energía en mecánica clásica. Supongamos que se lanza un cuerpo hacia arriba en el aire. Conforme va subien-

do, su energía cinética disminuye, hasta hacerse cero en el punto más alto. ¿Qué ocurre con la energía cinética que el cuerpo pierde? Resulta conveniente introducir el concepto de *campo* (en este caso campo gravitatorio) para decir que la disminución de la energía cinética del cuerpo va acompañada del correspondiente aumento de la *energía potencial* del campo. De igual modo, cuando el cuerpo cae de vuelta al suelo, va ganando energía cinética y el campo gravitatorio pierde una cantidad equivalente de energía potencial. Por lo común, no nos referimos de forma explícita al campo, sino que simplemente adjudicamos una cierta cantidad de energía potencial al propio cuerpo, que depende de la posición de éste en el campo.

Para expresar el concepto de energía potencial de forma cuantitativa, procedemos como sigue. Supongamos que las fuerzas que actúan sobre la partícula dependen solamente de la posición de ésta (y no de su velocidad ni del tiempo ni de ninguna otra variable). Una fuerza **F** de este tipo, con $F_x = F_x(x, y, z)$, $F_y = F_y(x, y, z)$, $F_z = F_z(x, y, z)$, recibe el nombre de *fuerza conservativa*, por una razón que se verá pronto. Ejemplos de fuerzas conservativas son las fuerzas gravitatoria y eléctrica, así como la fuerza de la ley de Hooke de un muelle. Algunas fuerzas no conservativas son la resistencia del aire, el rozamiento y la fuerza que se ejerce al golpear un balón. Para una fuerza conservativa, definimos la **energía potencial** $V(x, y, z)$ como una función de x, y y z, cuyas derivadas parciales satisfacen:

$$\frac{\partial V}{\partial x} \equiv -F_x, \qquad \frac{\partial V}{\partial y} \equiv -F_y, \qquad \frac{\partial V}{\partial z} \equiv -F_z \tag{2.21}$$

Puesto que solamente se definen las derivadas parciales de V, V admite una constante aditiva arbitraria; podemos tomar el nivel cero de energía potencial donde queramos.

De (2.17) y (2.21) se obtiene que

$$w = -\int_1^2 \frac{\partial V}{\partial x}\,dx - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial y}\,dy - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial z}\,dz \tag{2.22}$$

Ya que $dV = (\partial V/\partial x)\,dx + (\partial V/\partial y)\,dy + (\partial V/\partial z)\,dz$ [Ec. (1.30)], tenemos

$$w = -\int_1^2 dV = -(V_2 - V_1) = V_1 - V_2 \tag{2.23}$$

Por otra parte, la Ecuación (2.20) nos dice que $w = K_2 - K_1$; por tanto, $K_2 - K_1 = V_1 - V_2$, o

$$K_1 + V_1 = K_2 + V_2 \tag{2.24}$$

Cuando sólo actúan fuerzas conservativas, la suma de la energía cinética de la partícula y de la energía potencial permanece constante durante el movimiento. Esta es la ley de conservación de la energía mecánica. Si llamamos E_{mec} a la **energía mecánica** total, tenemos:

$$E_{mec} = K + V \tag{2.25}$$

Si sólo actúan fuerzas conservativas, E_{mec} permanece constante.

¿Cuál es la energía potencial de un cuerpo en el campo gravitatorio terrestre? Supongamos que el eje x se sitúa verticalmente apuntando hacia fuera de la Tierra,

con su origen en la superficie de la misma. Tenemos que $F_x = -mg$, $F_y = F_z = 0$. La Ecuación (2.21) conduce a $\partial V/\partial x = mg$, $\partial V/\partial y = 0 = \partial V/\partial z$. La integración da como resultado $V = mgx + C$, donde C es una constante. (Al hacer la integración, se ha supuesto que la altura del objeto situado sobre la superficie de la Tierra es lo suficientemente pequeña como para considerar g constante.) Si se elige el valor cero para la constante arbitraria, se obtiene

$$V = mgh \tag{2.26}$$

donde h es la altura del objeto situado sobre la superficie de la Tierra. Cuando un objeto cae al suelo, su energía potencial mgh disminuye y su energía cinética $\frac{1}{2}mv^2$ aumenta. Suponiendo que el efecto del rozamiento del aire es despreciable, la energía mecánica total $K + V$ permanece constante cuando el objeto cae.

Hemos considerado un sistema de una sola partícula. Resultados similares se obtienen para un sistema de muchas partículas. (Véase H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2.ª ed., Addison-Wesley, 1980, sec. 1-2, para las deducciones.) La energía cinética de un sistema de n partículas es la suma de las energías cinéticas de las partículas individuales:

$$K = K_1 + K_2 + \cdots + K_n = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m_i v_i^2 \tag{2.27}$$

Supongamos que las partículas ejercen fuerzas conservativas entre sí. La energía potencial V del sistema no es la suma de las energías potenciales de cada partícula individual. En lugar de eso, V es una propiedad del sistema como conjunto. V resulta ser la suma de las contribuciones debidas a las interacciones entre pares de partículas. Sea V_{ij} la contribución a V debida a las fuerzas que actúan entre las partículas i y j. Se obtiene entonces

$$V = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij} \tag{2.28}$$

La doble sumatoria indica que se suma para todos los pares de valores de i y j, excepto para aquellos con i igual o mayor que j. Los términos con $i = j$ se omiten, ya que una partícula no ejerce fuerza sobre sí misma; por otra parte, solamente se incluye uno de los términos V_{12} y V_{21}, para evitar contar dos veces la interacción entre las partículas 1 y 2. Por ejemplo, para un sistema de tres partículas, $V = V_{12} + V_{13} + V_{23}$. Si sobre las partículas del sistema actúan fuerzas externas, sus contribuciones a V también deben ser incluidas. [V_{ij} se define con ecuaciones similares a (2.21).]

Se deduce que $K + V = E_{mec}$ es constante para un sistema de muchas partículas, si sólo actúan fuerzas conservativas.

La energía mecánica $K + V$ es una medida del trabajo que el sistema puede realizar. Cuando la energía cinética de una partícula disminuye, el teorema de trabajo-energía $w = \Delta K$ [Ec. (2.20)] nos dice que w, el trabajo realizado sobre ella, es negativo; es decir, la partícula realiza trabajo sobre el entorno en cantidad igual a la energía cinética que pierde. Como la energía potencial se puede convertir en energía cinética, también es posible convertirla en trabajo realizado sobre el entorno. La energía cinética es la energía que el sistema presenta en virtud de su movimiento; la potencial es la que posee en virtud de su configuración (la posición de sus partículas).

EJEMPLO 2.1

Trabajo

Una mujer levanta lentamente un objeto de 30,0 kg a una altura de 2,00 m sobre su posición inicial. Calcúlese el trabajo ejercido por la mujer sobre el objeto y el trabajo realizado por la Tierra.

La fuerza ejercida por la mujer es igual al peso del objeto, que, según la Ecuación (2.6), es $F = mg = (30{,}0\ \text{kg})\ (9{,}81\ \text{m/s}^2) = 294\ \text{N}$. Según (2.12) y (2.13), el trabajo que realiza sobre el objeto es

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F(x)\,dx = F\,\Delta x = (294\ \text{N})\ (2{,}00\ \text{m}) = 588\ \text{J}$$

La Tierra ejerce sobre el objeto una fuerza igual y opuesta a la que realiza la mujer, de modo que la Tierra efectúa un trabajo de −588 J sobre el objeto. Este trabajo es negativo porque la fuerza y el desplazamiento tienen sentidos opuestos. El trabajo total realizado sobre el objeto por todas las fuerzas es cero. El teorema de trabajo-energía (2.20) nos dice que $w = \Delta K = 0$, de acuerdo con el hecho de que el cuerpo partió del reposo y terminó en reposo. (Hemos obtenido el teorema de trabajo-energía para una partícula sencilla, pero también se aplica a un cuerpo perfectamente rígido.)

EJERCICIO. Una esfera de masa m está unida a un muelle, el cual ejerce sobre ella una fuerza $F = -kx$, donde k (llamada constante de fuerza) es una constante característica del muelle y x es el desplazamiento de la esfera respecto a su posición de equilibrio (que es la posición en la cual el muelle no ejerce ninguna fuerza sobre la esfera). La esfera se encuentra inicialmente en reposo en su posición de equilibrio. Obténgase la expresión para el trabajo w que hay que aplicar para mover lentamente la esfera hasta una distancia final d de su posición de equilibrio. Calcúlese w si $k = 10$ N/m y $d = 6{,}0$ cm. (*Respuesta*: $\frac{1}{2}kd^2$, 0,018 J.)

2.2

TRABAJO *P-V*

El trabajo en termodinámica se define como en mecánica clásica. Cuando parte del medio circundante ejerce una fuerza macroscópica medible **F** sobre la materia del sistema, mientras ésta se mueve una distancia dx en el punto de aplicación de **F**, entonces el medio ha realizado **trabajo** sobre el sistema, $dw = F_x\,dx$ [Ec. (2.10)], donde F_x es la componente de **F** en la dirección del desplazamiento. **F** puede ser una fuerza mecánica, eléctrica o magnética, y puede actuar sobre el sistema completo y desplazarlo, o bien actuar sobre una parte de él y desplazar solamente dicha parte. Cuando F_x y dx tienen el mismo sentido, se realiza trabajo positivo sobre el sistema: $dw > 0$. Cuando F_x y dx tienen sentidos opuestos, dw es negativo.

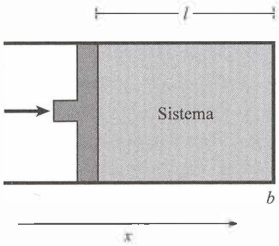


FIGURA 2.2
Un sistema confinado por un pistón.

Trabajo *P-V* reversible. La forma más común de efectuar trabajo sobre un sistema termodinámico es mediante un cambio en el volumen del sistema. Consideremos el sistema de la Figura 2.2. El sistema está formado por la materia conteni-

da entre las paredes de un cilindro y un pistón sin rozamiento. Supongamos que la presión interna P es la misma que la presión externa. Sobre el pistón actúan fuerzas iguales a ambos lados, por lo que el sistema permanece en equilibrio mecánico. La posición del pistón viene dada por x. Si la presión externa sobre el pistón se aumenta una cantidad infinitesimal, se producirá un desequilibrio infinitesimal de fuerzas, de tal modo que el pistón se moverá hacia la derecha una distancia infinitesimal dx, disminuyendo el volumen del sistema y aumentando la presión hasta que las presiones externa e interna se igualen. Durante este proceso, que ocurre a una velocidad infinitesimal, el sistema estará infinitesimalmente cercano al equilibrio.

El pistón, que es parte del entorno, ha ejercido una fuerza, que indicamos por F_x, sobre la materia del sistema en la frontera sistema-pistón, de modo que esta materia se ha movido una distancia dx. El entorno, por tanto, ha realizado un trabajo $dw = F_x\,dx$ sobre el sistema. Sea F la magnitud de la fuerza ejercida por el sistema sobre el pistón. La tercera ley de Newton (acción = reacción) implica que $F = F_x$. La definición $P = F/A$ de la presión del sistema P proporciona $F_x = F = PA$, donde A es el área del pistón en contacto con el sistema. Por tanto, el trabajo $dw = F_x\,dx$ realizado sobre el sistema de la Figura 2.2 es

$$dw = PA\,dx \tag{2.29}$$

El sistema tiene una sección transversal de área A y una longitud $l = b - x$ (Fig. 2.2), donde x es la posición del pistón y b es la posición del fondo del cilindro. El volumen de este sistema cilíndrico es $V = Al = Ab - Ax$. El cambio de volumen del sistema cuando el pistón se mueve una distancia dx es $dV = d(Ab - Ax) = -A\,dx$. La Ecuación (2.29) se transforma en

$$dw_{\text{rev}} = -P\,dV \qquad \text{sistema cerrado, proceso reversible} \qquad \textbf{(2.30)*}$$

donde el subíndice rev representa «reversible». El significado de este término se analizará en breve. Implícitamente hemos supuesto un sistema cerrado al obtener (2.30). Cuando hay transporte de materia entre el sistema y el entorno, el término trabajo se convierte en ambiguo; no consideraremos este caso. Nótese que (2.30) se ha derivado para un sistema con una forma particular, pero se puede demostrar que dicha relación es válida para cualquier sistema (véase *Kirkwood y Oppenheim*, sec. 3-1).

Hasta ahora, se ha considerado una contracción del volumen del sistema ($dV < 0$). En una expansión ($dV > 0$), el pistón se mueve hacia fuera (en la dirección x negativa), y el desplazamiento dx de la materia en la frontera sistema-pistón es negativo ($dx < 0$). Puesto que F_x es positiva (el pistón ejerce la fuerza sobre el sistema en la dirección x positiva), el trabajo $dw = F_x\,dx$ realizado sobre el sistema por el entorno es negativo cuando el sistema se expande. En una expansión, el cambio de volumen del sistema es todavía $dV = -A\,dx$ (donde $dx < 0$ y $dV > 0$), y también se cumple la Ecuación (2.30).

En una contracción, el trabajo realizado sobre el sistema es positivo ($dw > 0$). En una expansión, el trabajo realizado sobre el sistema es negativo ($dw < 0$). (En una expansión, el trabajo realizado sobre el entorno es positivo.)

Sólo hemos considerado cambios infinitesimales del volumen. Supongamos que llevamos a cabo un número infinito de cambios infinitesimales sucesivos de la presión exterior. Para cada uno de estos cambios, el volumen del sistema cambia dV y se efectúa un trabajo $-P\,dV$ sobre el sistema, donde P es el valor presen-

te de la presión del sistema. El trabajo total w realizado sobre el sistema es la suma de las cantidades infinitesimales de trabajo, que se expresa mediante la siguiente integral definida:

$$w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P\, dV \qquad \text{sistema cerrado, proceso reversible} \qquad (2.31)$$

donde 1 y 2 son los estados inicial y final del sistema, respectivamente.

El cambio de volumen finito al que (2.31) es aplicable consta de un número infinito de procesos infinitesimales y requiere un tiempo infinito para llevarse a cabo. En este proceso, la diferencia entre las presiones a uno y a otro lado del pistón es siempre infinitesimalmente pequeña, de forma que nunca actúan fuerzas descompensadas finitas y el sistema se mantiene próximo al equilibrio a lo largo del proceso. Es más, el proceso puede invertirse en cualquier momento mediante un cambio infinitesimal en las condiciones, por ejemplo, cambiando infinitesimalmente la presión exterior. La inversión del proceso devolverá al sistema y a su entorno a las condiciones iniciales.

Un **proceso reversible** es aquel en el que el sistema está siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio, y un cambio infinitesimal en las condiciones puede invertir el proceso para devolver al sistema y a su entorno al estado inicial. Un proceso reversible es obviamente una idealización.

Las Ecuaciones (2.30) y (2.31) se aplican sólo a expansiones y contracciones reversibles. Con mayor exactitud, se aplican a cambios de volumen mecánicamente reversibles; podría haber un proceso irreversible químico en el sistema durante la expansión, tal como una reacción química, pero mientras las fuerzas mecánicas sólo estén desequilibradas infinitesimalmente, (2.30) y (2.31) son aplicables.

El trabajo (2.31) realizado en un cambio de volumen se denomina **trabajo *P-V***. Más adelante trataremos el trabajo eléctrico y el trabajo relacionado con cambios del área superficial del sistema, pero por ahora sólo consideraremos sistemas con trabajo *P-V*.

Hemos definido el símbolo w como el trabajo que realiza el entorno *sobre* el sistema. Algunos textos usan w como el trabajo realizado *por* el sistema sobre su entorno. En este caso, w tiene signo opuesto al nuestro.

Integrales de línea. La integral $\int_1^2 P\, dV$ en (2.31) no es una integral ordinaria. Para un sistema cerrado de composición fija, la presión del sistema P es una función de su temperatura y de su volumen: $P = P(T, V)$. Para calcular w_{rev} debemos evaluar la integral

$$\int_1^2 P(T, V)\, dV \qquad (2.32)$$

El integrando $P(T, V)$ es una función de *dos* variables independientes, T y V. En una integral definida ordinaria, el integrando es función de *una* variable, y el valor de la integral definida ordinaria $\int_a^b f(x)\, dx$ se determina una vez que la función f y los límites a y b se han especificado. Por ejemplo, $\int_1^3 x^2\, dx = 3^3/3 - 1^3/3 = 26/3$. Por el contrario, en $\int_1^2 P(T, V)\, dV$, las dos variables independientes T y V pueden cambiar durante procesos en los que cambia el volumen, y el valor de la integral depende de cómo cambian T y V. Por ejemplo, si el sistema es un gas ideal, entonces $P = nRT/V$ y $\int_1^2 P(T, V)\, dV = nR \int_1^2 (T/V)\, dV$. Antes de que podamos evaluar $\int_1^2 (T/V)\, dV$, debemos conocer cómo cambian T y V durante el proceso.

La integral (2.32) se denomina **integral de línea**. En este tipo de integrales, a veces se coloca la letra L bajo el signo de integración. El valor de la integral de línea (2.32) se define como la suma de las cantidades infinitesimales $P(T,V)\,dV$ para el proceso particular empleado para ir del estado 1 al estado 2. Esta suma es igual al área bajo la curva resultante de la representación de P en función de V. La Figura 2.3 muestra tres de los posibles caminos a través de los cuales se podría efectuar un cambio de volumen reversible, comenzando en el mismo estado inicial (estado 1 con presión P_1 y volumen V_1) y terminando en el mismo estado final (estado 2).

En el proceso (*a*), primero se mantiene constante el volumen en V_1 y se reduce la presión de P_1 a P_2, enfriando el gas. Luego se mantiene constante la presión en P_2 y se calienta el gas para expandirlo de V_1 a V_2. En el proceso (*b*), primero se mantiene constante P en P_1 y se calienta el gas hasta que el volumen alcanza el valor V_2. Luego se mantiene constante el volumen en V_2 y se enfría el gas hasta que su presión cae hasta P_2. En el proceso (*c*), las variables independientes V y T varían de forma irregular, así como la variable dependiente P.

Para cada proceso, la integral $\int_1^2 P\,dV$ es igual al área sombreada bajo la curva de P en función de V. Estas áreas son claramente diferentes, y la integral $\int_1^2 P\,dV$ toma valores diferentes para los procesos (*a*), (*b*) y (*c*). Así, el trabajo reversible $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$ tiene diferentes valores para cada uno de los procesos (*a*), (*b*) y (*c*). Se dice que w_{rev} (que es igual a menos el área sombreada bajo la curva de P en función de V) depende del *camino* seguido para ir del estado 1 al estado 2, es decir, depende del proceso específico que conecta ambos estados. Hay un número infinito de caminos para ir del estado 1 al estado 2, y w_{rev} puede tomar cualquier valor positivo o negativo para un cambio de estado dado.

Las gráficas de la Figura 2.3 implican que existe una presión de equilibrio en el sistema durante el proceso. En una expansión irreversible (véase luego el Ejemplo 2.2), puede que el sistema no tenga una presión única bien definida, y no será posible representar tal proceso en un diagrama P-V.

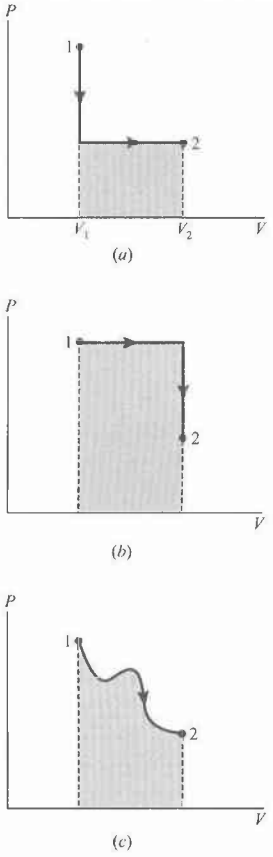


FIGURA 2.3
El trabajo w realizado sobre el sistema en un proceso reversible (las líneas continuas) es igual al área sombreada bajo la curva de P en función de V con signo negativo. El trabajo depende del proceso seguido para ir desde el estado 1 hasta el estado 2.

EJEMPLO 2.2

Trabajo P-V

Calcule el trabajo w_{rev} para los procesos (*a*) y (*b*) de la Figura 2.3 si $P_1 = 3{,}00$ atm, $V_1 = 500$ cm^3, $P_2 = 1{,}00$ atm y $V_2 = 2000$ cm^3. Calcule también w_{rev} para el proceso inverso al (*a*).

Tenemos que $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$. La integral de línea $\int_1^2 P\,dV$ es igual al área bajo la curva de P en función de V. En la Figura 2.3*a*, esta área es rectangular y es igual a

$$(V_2 - V_1)P_2 = (2000\text{ cm}^3 - 500\text{ cm}^3)(1{,}00\text{ atm}) = 1500\text{ cm}^3\text{ atm}$$

Así, $w_{rev} = -1500$ cm^3 atm. Las unidades cm^3 atm no se usan con demasiada frecuencia para expresar el trabajo, de modo que convertiremos el resultado a julios multiplicando y dividiendo por los valores de la constante de los gases $R = 8{,}314$ J/(mol K) y $R = 82{,}06$ cm^3 atm/(mol K) [Ecs. (1.19) y (1.20)]:

$$w_{rev} = -1500\text{ cm}^3\text{ atm}\,\frac{8{,}314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} = -152\text{ J}$$

Un procedimiento alternativo se basa en el hecho de que no se realiza trabajo durante la parte del proceso (*a*), que se lleva a cabo a volumen constante; todo el trabajo se realiza durante la segunda etapa del proceso, en la que P se mantiene constante e igual a P_2. Por tanto,

$$w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_2\,dV = -P_2\int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2\,V\Big|_{V_1}^{V_2}$$
$$= -P_2(V_2 - V_1) = -(1{,}00\text{ atm})(1500\text{ cm}^3) = -152\text{ J}$$

De forma similar, para el proceso (*b*) se deduce que $w = -4500\text{ cm}^3\text{ atm} = -456\text{ J}$ (véase el ejercicio a continuación).

Los procesos (*a*) y (*b*) son expansiones. Por tanto, el sistema efectúa un trabajo positivo sobre el entorno, y el trabajo w realizado sobre el sistema es negativo en estos procesos.

Para el proceso inverso al (*a*), todo el trabajo se realiza durante la primera etapa, en la cual P se mantiene constante a 1,00 atm y V pasa de 2000 cm^3 a 500 cm^3. Así, $w = -\int_{2000\text{ cm}^3}^{500\text{ cm}^3}(1{,}00\text{ atm})\,dV = -(1{,}00\text{ atm})(500\text{ cm}^3 - 2000\text{ cm}^3) = 152\text{ J}$.

EJERCICIO. Calcule w_{rev} para el proceso (*b*) de la Figura 2.3 utilizando los valores de P_1, V_1, P_2 y V_2 dados para el proceso (*a*). (*Respuesta*: $-4500\text{ cm}^3\text{ atm} = -456\text{ J}$.)

Trabajo *P-V* irreversible. El trabajo w en un cambio de volumen mecánicamente irreversible a veces no se puede calcular mediante la termodinámica.

Por ejemplo, supongamos que la presión externa sobre el pistón de la Figura 2.2 se reduce bruscamente una cantidad finita y a continuación se mantiene fija. En este caso, la presión interior sobre el pistón es mayor que la presión exterior en una cantidad finita, y el pistón sufre una aceleración hacia fuera. Esta aceleración inicial del pistón alejándose del sistema destruirá la uniformidad de presión del gas encerrado. La presión del sistema será menor cerca del pistón que lejos de él. Además, la aceleración del pistón produce turbulencia en el gas. En estas condiciones no podemos dar una descripción termodinámica del estado del sistema.

Tenemos $dw = F_x\,dx$. Para el trabajo *P-V*, F_x es la fuerza en la frontera sistema-entorno, que es donde ocurre el desplazamiento dx. La frontera es la cara interior del pistón, de modo que $dw_{irrev} = -P_{sup}\,dV$, donde P_{sup} es la presión que el sistema ejerce sobre la cara interna del pistón. (Según la tercera ley de Newton, P_{sup} es también la presión que la cara interna del pistón ejerce sobre el sistema.) Puesto que no podemos usar la termodinámica para calcular P_{sup} durante la expansión turbulenta irreversible, no podemos calcular dw_{irrev} a partir de la termodinámica.

Se puede usar la ley de la conservación de la energía para demostrar que, para un pistón sin rozamiento (Prob. 2.21),

$$dw_{irrev} = -P_{ext}\,dV - dK_{pist} \tag{2.33}$$

donde P_{ext} es la presión exterior sobre la cara externa del pistón y dK_{pist} es el cambio infinitesimal de la energía cinética del pistón. La forma integrada de (2.33) es $w_{irrev} = -\int_1^2 P_{ext}\,dV - \Delta K_{pist}$. Si esperamos el tiempo suficiente, la energía cinética del pistón se disipará por la fricción interna en el gas (viscosidad; véase la Sección 16.3). El gas se calentará y el pistón llegará finalmente a un estado de reposo (quizá después de sufrir oscilaciones). Una vez que el pistón se haya detenido, tendremos

$\Delta K_{pist} = 0 - 0 = 0$, puesto que el pistón comienza y termina en reposo. Tenemos, por tanto, $w_{irrev} = -\int_1^2 P_{ext}\, dV$. De este modo, podemos obtener w_{irrev} después de que el pistón se haya detenido. Sin embargo, si parte de la energía cinética del pistón se transfiere a algún otro cuerpo del entorno antes de que el pistón se detenga, entonces la termodinámica no sirve para calcular el trabajo intercambiado entre el sistema y su entorno. Para una discusión detallada, véanse D. Kivelson e I. Oppenheim, *J. Chem. Educ.*, **43**, 233 (1966), y *de Heer*, sec. 4.4.

Resumen. Por ahora, sólo podemos calcular el trabajo realizado debido a un cambio de volumen. El trabajo realizado sobre un sistema cerrado en un proceso mecánico infinitesimal es $dw_{rev} = -P\, dV$. El trabajo $w_{rev} = \int_1^2 P\, dV$ depende del camino (proceso) utilizado para ir del estado inicial 1 al estado final 2.

2.3

CALOR

Cuando dos cuerpos con diferentes temperaturas se ponen en contacto, alcanzan finalmente el equilibrio térmico a una temperatura intermedia común, y se dice que el calor ha pasado del cuerpo más caliente al más frío. Sean m_1 y m_2 las masas de los cuerpos 1 y 2, y T_1 y T_2 las temperaturas iniciales, con $T_2 > T_1$, y T_f la temperatura final de equilibrio. Si se supone que los dos cuerpos están aislados del resto del universo y que no se produce ningún cambio de fase ni ninguna reacción química, se observa experimentalmente que se cumple la siguiente ecuación para todos los valores de T_1 y T_2:

$$m_2 c_2(T_2 - T_f) = m_1 c_1(T_f - T_1) \equiv q \tag{2.34}$$

donde c_1 y c_2 son constantes (obtenidas experimentalmente) que dependen de la composición de los cuerpos 1 y 2. La constante c_1 se denomina **capacidad calorífica específica** (o **calor específico**) del cuerpo 1. Definimos q, la cantidad de **calor** que pasa del cuerpo 2 al cuerpo 1, como $m_2 c_2(T_2 - T_f)$.

La unidad de calor utilizada normalmente en el siglo XIX y principios del XX era la **caloría** (cal), que se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14,5 a 15,5 °C a una presión de 1 atm. (Esta definición ya no se utiliza, como veremos en la Sección 2.4.) Por definición, $c_{H_2O} = 1{,}00$ cal/(g °C) a 15 °C y 1 atm. Una vez definido el calor específico del agua, la capacidad específica c_2 de cualquier otra sustancia puede hallarse a partir de (2.34) utilizando el agua como sustancia 1. Cuando se conoce el calor específico, el calor q transferido en un proceso se puede calcular mediante (2.34).

En realidad, (2.34) no es exactamente cierta, ya que el calor específico de las sustancias es una función de la temperatura y de la presión. Cuando una cantidad infinitesimal de calor dq_P se transfiere a presión constante P a un cuerpo de masa m y calor específico a presión constante c_P, la temperatura del cuerpo aumenta un dT y

$$dq_P \equiv mc_P\, dT \tag{2.35}$$

donde c_P es función de T y de P. Sumando las cantidades infinitesimales de calor, se obtiene el calor total transferido como una integral definida:

$$q_P = m \int_{T_1}^{T_2} c_P(T)\, dT, \qquad \text{sistema cerrado, presión constante} \tag{2.36}$$

La dependencia de c_P con la presión se ha omitido porque P se mantiene constante durante el proceso. La cantidad mc_P es la *capacidad calorífica a presión constante* C_P del cuerpo: $C_P \equiv mc_P$. De (2.35) obtenemos

$$C_P = dq_P/dT \tag{2.37}$$

La Ecuación (2.34) es más exacta en la forma

$$m_2 \int_{T_f}^{T_2} c_{P2}(T)\, dT = m_1 \int_{T_1}^{T_f} c_{P1}(T)\, dT = q_P \tag{2.38}$$

Si la dependencia de c_{P2} y c_{P1} con T es despreciable, (2.38) se reduce a (2.34).

En la Sección 2.2 dimos ejemplos de formas reversibles e irreversibles de realizar trabajo sobre un sistema. Del mismo modo, el calor se puede transmitir reversible o irreversiblemente. Una transferencia reversible de calor requiere que la diferencia de temperatura entre los dos cuerpos sea infinitesimal. Cuando hay una diferencia finita de temperatura entre los cuerpos, el flujo de calor es irreversible.

Dos cuerpos no necesitan estar en contacto físico directo para que el calor fluya de uno a otro. El proceso de radiación transmite calor entre dos cuerpos a temperaturas diferentes (por ejemplo el Sol y la Tierra). La transferencia tiene lugar mediante la emisión de ondas electromagnéticas por un cuerpo y la absorción de estas ondas por el otro. Una pared adiabática debe ser capaz de detener la radiación.

La Ecuación (2.36) se escribió suponiendo implícitamente que el sistema es cerrado (m constante). Al igual que ocurre con el trabajo, el significado del calor en sistemas abiertos es ambiguo. (Véase R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Addison-Wesley, 1969, págs. 17-21, para una discusión sobre sistemas abiertos.)

2.4 PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Mientras una roca cae hacia el suelo, su energía potencial se transforma en energía cinética; cuando golpea la tierra y se detiene, ¿qué ha ocurrido con su energía de movimiento? O consideremos una bola de billar que rueda sobre la mesa, finalmente se detiene, y de nuevo, ¿qué ha ocurrido con su energía de movimiento? O imaginemos que agitamos agua en un recipiente, el agua acaba por detenerse, y de nuevo nos preguntamos, ¿qué ha ocurrido con su energía de movimiento? Medidas cuidadosas muestran ligeros incrementos de la temperatura de la roca, de la bola de billar y del agua (y de sus entornos inmediatos). Sabiendo que la materia está formada por moléculas, podemos fácilmente imaginar que las energías cinéticas macroscópicas de movimiento de la roca, de la bola y del agua se convierten en energía a nivel molecular. Las energías moleculares medias traslacional, vibracional y rotacional de los cuerpos aumentan ligeramente, y estos incrementos se reflejan en el aumento de la temperatura.

Atribuimos entonces una **energía interna** U a cada cuerpo, además de su energía cinética macroscópica K y de su energía potencial V, tratadas en la Sección 2.1. La energía interna consta de energía molecular (electrónica, traslacio-

nal, vibracional, rotacional), energía relativista de la masa en reposo $m_{rep}c^2$ de los electrones y del núcleo, y energía potencial de interacción entre las moléculas. Estas energías se analizan en la Sección 2.11.

La energía total E de un cuerpo es, por tanto,

$$E = K + V + U \tag{2.39}$$

donde K y V son las energías (no moleculares) cinética macroscópica y potencial del cuerpo (debidas al movimiento del cuerpo a través del espacio y a la presencia de campos que actúan sobre él) y U es la energía interna del cuerpo (debida a los movimientos moleculares y a las interacciones intermoleculares). Debido a que la termodinámica es una ciencia macroscópica, su desarrollo no requiere conocer la naturaleza de U. Todo lo que se necesita son formas de medir la variación de U en un proceso. Esto nos lo proporciona la primera ley de la termodinámica.

En la mayor parte de las aplicaciones de la termodinámica que trataremos, el sistema estará en reposo y en ausencia de campos externos; por tanto, K y V serán cero, y la energía total E será igual a la energía interna U. (Por lo general, el efecto del campo gravitatorio terrestre sobre los sistemas termodinámicos es despreciable, y normalmente la gravedad se puede ignorar; no obstante, véase la Sección 15.8.) Los ingenieros químicos tratan a menudo con sistemas de fluidos en movimiento; en estos casos, $K \neq 0$.

Con nuestro conocimiento actual de la estructura molecular de la materia, damos por hecho que un flujo de calor entre dos cuerpos implica una transferencia de energía interna entre ellos. Sin embargo, en los siglos XVIII y XIX, la teoría molecular de la materia era objeto de gran controversia. La naturaleza del calor no fue bien entendida hasta aproximadamente 1850. A finales del siglo XVIII, la mayoría de los científicos aceptaban la teoría calórica del calor. (Algunos estudiantes todavía lo hacen, desafortunadamente.) El calórico era una sustancia fluida hipotética presente en la materia que supuestamente fluía de un cuerpo caliente a uno frío. La cantidad de calórico perdida por el cuerpo caliente era igual a la ganada por el frío. Se creía que la cantidad total de calórico se conservaba en todos los procesos.

En 1798, el conde Rumford aportó una importante evidencia contra la teoría del calórico. Al mando del ejército de Baviera, observó que al lanzar una bala con un cañón se producía por fricción una cantidad de calor virtualmente ilimitada, en contradicción con la idea de la conservación del calor de la teoría del calórico. Rumford calculó que una bala de cañón tirada por un caballo durante 2,5 horas calentaba 27 libras de agua desde la temperatura del hielo hasta el punto de fusión. En un discurso ante la Real Sociedad de Londres, Rumford argumentó que sus experimentos habían probado que la teoría del calórico era incorrecta.

> Rumford empezó su vida como Benjamin Thompson en Woburn, Massachusetts. A los diecinueve años se casó con una viuda rica de treinta. Sirvió a Inglaterra durante la revolución americana y se afincó en Europa después de la guerra. Consiguió ser ministro de Guerra de Baviera, donde ganó dinero extra haciendo espionaje para los ingleses. En 1798 viajó a Londres, donde fundó la Royal Institution, que se transformó en uno de los más destacados laboratorios británicos. En 1805 se casó con la viuda de Lavoisier, aumentando así su fortuna. Su testamento dejó dinero a Harvard para instituir la plaza Rumford de Física, que todavía existe.

A pesar del trabajo de Rumford, la teoría del calórico siguió adelante hasta la década de 1840. En 1842, Julius Mayer, médico alemán, observó que la comida

que consume el organismo se emplea en parte para producir el calor que mantiene la temperatura del cuerpo y en parte para producir el trabajo mecánico realizado por el organismo. Propuso entonces que el trabajo y el calor eran dos formas de energía y que la cantidad total de energía se conservaba. Los argumentos de Mayer no fueron convincentes y quedó para James Joule dar el golpe de gracia a la teoría del calórico.

Joule era hijo de un acomodado fabricante de cerveza inglés. Trabajando en un laboratorio adyacente a la fábrica, Joule llevó a cabo una serie de experimentos en la década de 1840 y demostró que los mismos cambios que tienen lugar al calentar una sustancia, también se pueden producir al realizar un trabajo mecánico sobre ella, sin transferencia de calor. Su experimento más famoso utilizaba pesos que bajaban para mover unas ruedas de palas dentro de líquidos. La energía potencial de los pesos se convertía en energía cinética del líquido. Entonces, la viscosidad (fricción interna) de éste transformaba su energía cinética en energía interna, produciendo un aumento de temperatura. Joule calculó que para elevar un grado Fahrenheit la temperatura de una libra de agua son necesarias 772 libras por pie de energía mecánica. Basada en el trabajo de Joule, la primera redacción clara y convincente del principio de conservación de la energía fue publicada por el cirujano, fisiólogo y físico alemán Helmholtz en 1847.

La energía interna de un sistema puede variar de varias maneras. Puesto que se trata de una propiedad extensiva, depende de la cantidad de materia del sistema. La energía interna de 20 g de H_2O a T y P dadas es dos veces la energía interna de 10 g de H_2O a esas T y P. Para una sustancia pura, la **energía interna molar** U_m se define como

$$U_m \equiv U/n$$

donde n es el número de moles de la sustancia pura. U_m es una propiedad intensiva que depende de P y de T.

Normalmente tratamos con sistemas cerrados; en estos casos, la masa del sistema se mantiene fija.

Además de la posibilidad de variar la masa del sistema mediante la adición o extracción de materia, se puede cambiar la energía del mismo mediante la realización de trabajo sobre él o mediante calentamiento. La **primera ley de la termodinámica** afirma que existe una función de estado extensiva E (llamada **energía total** del sistema) tal que para cualquier proceso en un sistema cerrado:

$$\Delta E = q + w \qquad \text{sistema cerrado} \tag{2.40}$$

donde ΔE es el cambio de energía del sistema en el proceso, q es el calor transferido al sistema durante el proceso y w es el trabajo realizado sobre el sistema en el transcurso del proceso. La variación de energía ΔE del sistema va acompañada de un cambio de energía del entorno igual a $-\Delta E$, de forma que *la energía total del sistema más el entorno permanece constante* (se conserva). Para cualquier proceso,

$$\Delta E_{sist} + \Delta E_{ent} = 0$$

Nos limitaremos a sistemas en reposo en ausencia de campos externos; por tanto, $K = V$, y según (2.39) tenemos que $E = U$. La Ecuación (2.40) se transforma en

$$\Delta U = q + w \qquad \text{sistema cerrado, en reposo, sin campos} \qquad \textbf{(2.41)*}$$

donde ΔU es la variación de energía interna del sistema. U es una función de estado extensiva.

Obsérvese que cuando escribimos ΔU queremos decir ΔU_{sist}. Siempre fijamos la atención en el sistema, y *todas las funciones termodinámicas de estado se refieren al sistema*, a menos que se especifique otra cosa. Los convenios para los signos de q y w se fijan desde el punto de vista del sistema. Cuando en un proceso el entorno cede calor al sistema, q es positivo ($q > 0$); una cesión de calor del sistema al entorno implica que q es negativo. Cuando el entorno realiza trabajo sobre el sistema (por ejemplo en una compresión), w es positivo; cuando el sistema realiza trabajo sobre su entorno, w es negativo. Un valor positivo de q y un valor positivo de w aumentan la energía interna del sistema.

Para un proceso infinitesimal, la Ecuación (2.41) se transforma en

$$dU = dq + dw \qquad \text{sistema cerrado} \tag{2.42}$$

donde las otras dos condiciones de (2.41) se entienden implícitamente. dU es el cambio infinitesimal de la energía del sistema, en un proceso en el cual se cede una cantidad infinitesimal de calor dq al sistema y se realiza sobre él un trabajo infinitesimal dw.

La energía interna U es (como P o V o T) una función del estado del sistema. Para cualquier proceso, ΔU sólo depende de los estados inicial y final del sistema y es independiente del camino seguido. Si el sistema va del estado 1 al estado 2 a través de cualquier proceso, entonces

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U_{final} - U_{inicial} \tag{2.43}*$$

El símbolo Δ siempre indica valor final menos valor inicial.

Un proceso donde el estado final del sistema es el mismo que el estado inicial recibe el nombre de **proceso cíclico**; en este caso, $U_2 = U_1$, y

$$\Delta U = 0 \qquad \text{proceso cíclico}$$

que debe ser obviamente cierto para la variación de cualquier función de estado en un proceso cíclico.

Al contrario que U, las cantidades q y w no son funciones de estado. Si sólo se conocen los estados inicial y final del sistema, no se pueden obtener q o w. El calor q y el trabajo w dependen del camino seguido para ir del estado 1 al estado 2.

Supongamos, por ejemplo, que tomamos 1,00 mol de H_2O a 25,0 °C y 1,00 atm y que elevamos su temperatura hasta 30,0 °C, siendo la presión final 1,00 atm. ¿Cuánto vale q? La respuesta es que no podemos calcular q, porque el proceso no está especificado. Podemos, si queremos, aumentar la temperatura calentando a 1 atm. En este caso, $q = mc_p\Delta T = 18{,}0\text{ g} \times 1{,}00\text{ cal/(g °C)} \times 5{,}0\text{ °C} = 90\text{ cal}$. Sin embargo, en lugar de eso podemos emular a James Joule y aumentar la temperatura solamente mediante la realización de trabajo sobre el agua, agitándola con una rueda de paletas (fabricada de una sustancia adiabática) hasta que alcance los 30,0 °C. En este caso, $q = 0$. O podemos calentar el agua hasta una temperatura entre 25 y 30 °C y después agitar lo suficiente hasta alcanzar los 30 °C. En este caso, q está entre 0 y 90 cal. Cada uno de estos procesos tiene también un valor diferente para w. Sin embargo, independientemente de cómo llevamos el agua de

25 °C y 1,00 atm a 30,0 °C y 1,00 atm, ΔU es siempre el mismo, porque los estados inicial y final son los mismos para todos esos procesos.

EJEMPLO 2.3

Cálculo de ΔU

Calcule ΔU para un cambio de estado en el que 1,00 mol de H_2O pasa de 25,0 °C y 1,00 atm a 30,0 °C y 1,00 atm.

Puesto que U es una función de estado, podemos usar cualquier proceso que queramos para calcular ΔU. Una opción conveniente es un calentamiento reversible de 25 °C a 30 °C a presión constante de 1 atm. Para este proceso, $q = 90$ cal, como se ha calculado anteriormente. Durante el calentamiento el agua se expande ligeramente, realizando trabajo sobre la atmósfera circundante. A presión constante P, tenemos que

$$w = w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV = -P\int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

donde se ha utilizado (2.31). Debido a que P es constante, puede ser colocada fuera de la integral. El cambio de volumen es $\Delta V = V_2 - V_1 = m/\rho_2 - m/\rho_1$, donde ρ_2 y ρ_1 son las densidades inicial y final del agua y $m = 18{,}0$ g. Utilizando datos de tablas, encontramos que $\rho_2 = 0{,}9956$ g/cm^3 y $\rho_1 = 0{,}9970$ g/cm^3. Obtenemos que $\Delta V = 0{,}025$ cm^3 y

$$w = -0{,}025 \text{ cm}^3 \text{ atm} = -0{,}025 \text{ cm}^3 \text{ atm} \frac{1{,}987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$$= -0{,}0006 \text{ cal}$$

donde se han usado dos valores de R para convertir w a calorías. Por tanto, w es completamente despreciable comparado con q y $\Delta U = q + w = 90$ cal. Puesto que los cambios de volumen de líquidos y sólidos son pequeños, en general el trabajo P-V solamente es significativo en gases.

EJERCICIO. Calcule q, w y ΔU cuando se calienta 1,00 mol de agua de 0 a 100 °C a presión constante de 1 atm. Las densidades del agua son 0,9998 g/cm^3 a 0 °C y 0,9854 g/cm^3 a 100 °C. (*Respuesta*: 1800 cal, −0,006 cal, 1800 cal.)

Aunque los valores de q y w para un cambio desde el estado 1 al estado 2 dependen del proceso empleado, el valor de $q + w$, que es igual a ΔU, es el mismo para todos los procesos que van del estado 1 al estado 2. Este es el contenido experimental de la primera ley.

Como q y w no son funciones de estado, no tiene sentido preguntar cuánto calor (o cuánto trabajo) contiene un sistema. A pesar de que se dice a menudo que «calor y trabajo son formas de energía», este lenguaje, a menos que se entienda bien, puede inducir al error de considerar el calor y el trabajo como funciones de estado. El calor y el trabajo están definidos sólo en términos de procesos. Antes y después del proceso de transferencia de energía entre el sistema y su entorno, el

calor y el trabajo no existen. *El calor es una transferencia de energía entre el sistema y su entorno debida a una diferencia de temperatura. El trabajo es una transferencia de energía entre el sistema y su entorno debida a una fuerza macroscópica que actúa a lo largo de una distancia.* El calor y el trabajo son formas de *transferencia* de energía más que formas de energía. El trabajo es una transferencia de energía debida a la acción de fuerzas macroscópicamente observables. El calor es una transferencia de energía debida a la acción de fuerzas a nivel molecular. Cuando cuerpos de temperatura diferente se ponen en contacto, las colisiones entre las moléculas de los dos cuerpos provocan una transferencia de energía del cuerpo más caliente, cuyas moléculas tienen una energía cinética mayor, al cuerpo más frío. El calor es el trabajo realizado a nivel molecular.

La mayor parte de la terminología del calor es incorrecta, debido a que procede de la errónea teoría del calórico. De este modo, a menudo se hace referencia al «flujo de calor» entre el sistema y el entorno. En realidad, el denominado flujo de calor es, de hecho, un flujo de energía debido a una diferencia de temperatura. Igualmente, el término «capacidad calorífica» para C_p es incorrecto, ya que implica que los cuerpos almacenan calor, mientras que el calor se refiere solamente a la energía transferida en un proceso, los cuerpos contienen energía interna, pero no contienen calor.

El calor y el trabajo son medidas de transferencia de energía y ambos tienen las mismas unidades que la energía. Por tanto, la unidad de calor se puede definir en función del julio. Por esta razón, la definición de la caloría que se dio en la Sección 2.3 no se utiliza ya. La definición actual de la caloría es

$$1 \text{ cal} \equiv 4{,}184 \text{ J} \qquad \text{exactamente} \qquad \textbf{(2.44)*}$$

donde el valor 4,184 se eligió de acuerdo con la antigua definición de caloría. La caloría definida en (2.44) se llama *caloría termoquímica*, comúnmente denotada por cal_{ter}. (A lo largo de los años se han utilizado diversas calorías ligeramente diferentes.)

No es necesario expresar el calor en calorías. El julio se puede utilizar como unidad de calor. Esto es lo que se hace en el SI de unidades (Sec. 2.1) recomendado oficialmente, pero como la mayoría de las tablas termoquímicas disponibles utilizan calorías, emplearemos tanto julios y calorías como unidades de calor, trabajo y energía interna.

A pesar de que no estudiamos sistemas con energía mecánica, es interesante tener en cuenta una posible fuente de confusión que puede surgir al trabajar con estos sistemas. Consideremos una roca que cae en el vacío hacia la superficie de la Tierra. Su energía total es $E = K + V + U$. Como la energía potencial gravitatoria V está incluida como una parte de la energía del sistema, el campo gravitatorio (en el cual reside la energía potencial) también se debe considerar como una parte de él. En la ecuación de la primera ley $\Delta E = q + w$ no incluimos el trabajo que una parte del sistema realiza sobre otra. Por tanto, w en la primera ley no incluye el trabajo realizado por el campo gravitatorio sobre el cuerpo que cae. De este modo, w es cero para la roca que cae, así como también q. Por tanto, $\Delta E = q + w$ es cero, y E se mantiene constante cuando el cuerpo cae (a pesar de que K y V varían). En general, w en $\Delta E = q + w$ no incluye el trabajo realizado por fuerzas conservativas (fuerzas relacionadas con la energía potencial V en $E = K + V + U$).

La ecuación de la relatividad especial de Einstein, $E = mc^2$, no invalida la conservación de la energía (primera ley de la termodinámica), en contra de lo que pudiera parecer. Todo lo que $E = mc^2$ dice es que una masa m siempre tiene asociada una energía mc^2 y que una energía E siempre tiene asociada una masa $m = E/c^2$.

La energía total del sistema y su entorno se sigue conservando en la relatividad especial; igualmente, la masa relativista total del sistema y su entorno se conserva en la relatividad especial. La energía no puede desaparecer; la masa tampoco. La ecuación $\Delta E = q + w$ es todavía válida en la relatividad especial. Consideremos, por ejemplo, la fisión nuclear. A pesar de que es cierto que la suma de las masas *en reposo* de los fragmentos nucleares es menor que la masa en reposo del núcleo original, los fragmentos se mueven a gran velocidad. La masa relativista de un cuerpo crece conforme aumenta su velocidad, y la masa relativista total de los fragmentos es exactamente igual a la masa relativista del núcleo original.

2.5 ENTALPÍA

La **entalpía** H de un sistema cuya energía interna, presión y volumen son U, P y V se define como

$$H \equiv U + PV \qquad \textbf{(2.45)*}$$

Puesto que U, P y V son funciones de estado, H también lo es. Obsérvese en $dw_{rev} = -P\,dV$ que el producto de P y V tiene dimensiones de trabajo y por tanto de energía; en consecuencia, es correcto sumar U y PV. Naturalmente, H tiene unidades de energía.

Por supuesto, para definir una nueva función de estado podríamos tomar cualquier combinación de funciones de estado dimensionalmente correcta. De este modo, podemos definir $(3U - 5PV)/T^3$ como la función de estado «enwhoopee». La razón de que se dé un nombre especial a la función de estado $U + PV$ es que esta combinación de U, P y V se encuentra con frecuencia en termodinámica. Por ejemplo, sea q_P el calor absorbido por un sistema cerrado en un proceso a presión constante. A partir de la primera ley $\Delta U = q + w$ [Ec. (2.41)] se obtiene

$$U_2 - U_1 = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = q_P - P\int_{V_1}^{V_2} dV = q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$q_P = U_2 + PV_2 - U_1 - PV_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = q_P \qquad P \text{ constante, sistema cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V \qquad \textbf{(2.46)*}$$

ya que $P_1 = P_2 = P$. Para obtener (2.46) se ha usado (2.31) ($w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$) para el trabajo w. La Ecuación (2.31) proporciona el trabajo asociado con una variación del volumen del sistema. Además de la variación del volumen, existen otras formas mediante las cuales el sistema y el entorno pueden intercambiar trabajo, pero estas posibilidades no se tratarán hasta los Capítulos 13 y 14. Por ello, (2.46) es válida solamente cuando se trata de trabajo debido a una variación de volumen. Obsérvese también que (2.31) se utiliza para un proceso mecánicamente reversible. Un proceso a presión constante es mecánicamente reversible, puesto que si actuaran fuerzas mecánicas no compensadas, la presión del sistema P no permanecería constante. La Ecuación (2.46) expresa que en un sistema cerrado sólo puede realizar trabajo P-V, el calor absorbido q_P en un proceso a presión constante es igual a la variación de entalpía del sistema.

Para cualquier cambio de estado, la variación de entalpía es

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2V_2 - (U_1 + P_1V_1) = \Delta U + \Delta(PV) \qquad (2.47)$$

donde $\Delta(PV) \equiv (PV)_2 - (PV)_1 = P_2V_2 - P_1V_1$. En un proceso a presión constante, $P_2 = P_1 = P$ y $\Delta(PV) = PV_2 - PV_1 = P\Delta V$. Por tanto,

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad P \text{ constante} \qquad (2.48)$$

Un error frecuente consiste en igualar $\Delta(PV)$ con $P\,\Delta V + V\,\Delta P$. Tenemos que

$$\begin{aligned}\Delta(PV) &= P_2V_2 - P_1V_1 = (P_1 + \Delta P)(V_1 + \Delta V) - P_1V_1 \\ &= P_1\,\Delta V + V_1\,\Delta P + \Delta P\Delta V\end{aligned}$$

A causa del término $\Delta P\,\Delta V$, $\Delta(PV) \neq P\,\Delta V + V\,\Delta P$. Para cambios infinitesimales, tenemos que $d(PV) = P\,dV + V\,dP$, puesto que $d(uv) = u\,dv + v\,du$ [Ec. (1.28)], pero la ecuación correspondiente no es cierta para variaciones finitas. [Para una variación infinitesimal, la ecuación que sigue a (2.48) se transforma en $d(PV) = P\,dV + V\,dP + dP\,dV = P\,dV + V\,dP$, debido a que el producto de dos infinitésimos se puede despreciar.]

Dado que U y V son extensivas, H también lo es. La entalpía molar de una sustancia pura es $H_m = H/n = (U + PV)/n = U_m + PV_m$.

Consideremos ahora un proceso a volumen constante. Si el sistema cerrado sólo puede llevar a cabo trabajo P-V, entonces $dw = -P\,dV = 0$, puesto que $dV = 0$. La suma de los dw es cero, así que $w = 0$. La primera ley $\Delta U = q + w$ para un proceso a volumen constante se transforma en

$$\Delta U = q_V \qquad \text{sistema cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V,\ V \text{ constante} \qquad (2.49)$$

donde q_V es el calor absorbido a volumen constante. La comparación de (2.49) y (2.46) muestra que en un proceso a presión constante H desempeña un papel análogo al que tiene U en un proceso a volumen constante.

A partir de la Ecuación (2.47), tenemos que $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Puesto que los sólidos y los líquidos tienen volúmenes relativamente pequeños y sufren solamente pequeñas variaciones de volumen, el término $\Delta(PV)$ es despreciable frente al término ΔU en casi todos los procesos que implican exclusivamente sólidos o líquidos (fases *condensadas*) a presiones bajas o moderadas. (Como muestra, recuerde el ejemplo del calentamiento del agua de la Sección 2.4, donde encontramos que $\Delta U = q_P$.) Para fases condensadas a presiones no demasiado altas, el cambio de entalpía en un proceso es esencialmente el mismo que el cambio de energía interna: $\Delta H \approx \Delta U$.

2.6 CAPACIDADES CALORÍFICAS

La **capacidad calorífica** C_{pr} de un sistema cerrado en un proceso infinitesimal pr se define como

$$C_{pr} \equiv dq_{pr}/dT \qquad (2.50)^*$$

donde dq_{pr} y dT son el calor transferido al sistema y la variación de la temperatura del mismo durante el proceso. El subíndice de C indica que la capacidad calorífica depende de la naturaleza del proceso. Por ejemplo, en un proceso a presión constante tenemos que C_P, la **capacidad calorífica a presión constante** (o *capacidad calorífica isobárica*) es

$$C_P \equiv dq_P/dT \qquad (2.51)^*$$

De forma similar, la **capacidad calorífica a volumen constante** (o *capacidad calorífica isócora*) C_V de un sistema cerrado es

$$C_V \equiv dq_V/dT \qquad (2.52)^*$$

donde dq_V y dT son el calor añadido al sistema y la variación de la temperatura del mismo en un proceso infinitesimal a volumen constante. Estrictamente hablando, las ecuaciones comprendidas entre (2.50) a (2.52) sólo se aplican a procesos reversibles. En un calentamiento irreversible, pueden haber gradientes de temperatura en el sistema, y en ese caso no se le podrá asignar una única temperatura. Si T es indefinida, la variación infinitesimal dT también será indefinida.

Para un proceso infinitesimal, las Ecuaciones (2.46) y (2.49) se pueden escribir como $dq_P = dH$ a presión constante y $dq_V = dU$ a volumen constante. Por tanto, (2.51) y (2.52) se pueden escribir como

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \begin{array}{l}\text{sistema cerrado en equilibrio,}\\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V\end{array} \qquad (2.53)^*$$

C_P y C_V proporcionan las variaciones de H y U con la temperatura.

Para medir C_P de una muestra sólida o líquida, ésta se mantiene a presión constante en un recipiente cerrado adiabáticamente y se calienta con un serpentín eléctrico. El calor generado por una corriente I que fluya un tiempo t por el serpentín, con una caída de potencial V es VIt. Si el aumento de temperatura ΔT que se mide es pequeño, la Ecuación (2.51) proporciona $C_P = VIt/\Delta T$, donde C_P es el valor a la temperatura promedio y a la presión del experimento. C_P de un gas se halla a partir del aumento de temperatura producido al calentar eléctricamente el gas, que se hace fluir a una velocidad conocida.

El estado termodinámico de un sistema en equilibrio en reposo y en ausencia de campos aplicados se especifica por su composición (número de moles de cada componente presente en cada fase) y por dos cualesquiera de las tres variables P, V y T; por lo general se utilizan P y T. En un sistema cerrado de composición fija, el estado se especifica mediante P y T. Toda función de estado tiene un valor definido una vez que el estado del sistema se ha especificado. Por tanto, cualquier función de estado de un sistema cerrado de composición fija en equilibrio es una función de T y de P. Por ejemplo, para tales sistemas, $H = H(T, P)$. La derivada parcial $[\partial H(T, P)/\partial T]_P$ es también una función de T y de P. De este modo, C_P es una función de T y de P, y es por tanto una función de estado. De forma análoga, U se puede tomar como una función de T y de V, y C_V es una función de estado.

Para una sustancia pura, las **capacidades caloríficas molares** a presión constante P y a volumen constante V son $C_{P,\mathrm{m}} = C_P/n$ y $C_{V,\mathrm{m}} = C_V/n$. Algunos valores de $C_{P,\mathrm{m}}$ a 25 °C y 1 atm se muestran en la Figura 2.4. En el Apéndice se recogen

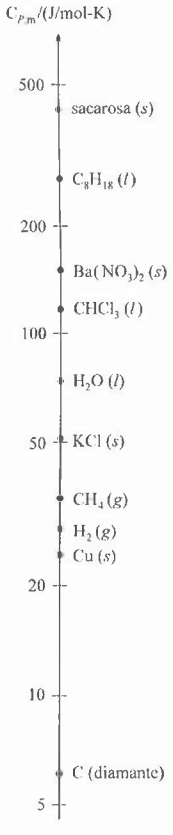


FIGURA 2.4
Capacidades caloríficas molares $C_{P,\mathrm{m}}$ a 25 °C y 1 bar. La escala es logarítmica.

más valores. Claramente, $C_{P,m}$ aumenta con el tamaño de las moléculas. Véase la Sección 2.11 para un análisis de los valores de $C_{P,m}$.

En sistemas de una sola fase de masa m, la **capacidad calorífica específica** c_P es $c_P \equiv C_P/m$. El adjetivo **específico** quiere decir «dividido por la masa». De este modo, el **volumen específico** v y la **entalpía específica** h de una fase de masa m son $v \equiv V/m = 1/\rho$ y $h \equiv H/m$.

No hay que confundir la capacidad calorífica C_P (que es una propiedad extensiva) con la capacidad calorífica molar $C_{P,m}$ o con la capacidad calorífica específica c_P (que son propiedades intensivas). Tenemos que

$$C_{P,m} \equiv C_P/n \qquad \text{sustancia pura} \qquad \textbf{(2.54)*}$$

$$c_P \equiv C_P/m \qquad \text{sistema de una sola fase} \qquad \textbf{(2.55)*}$$

$C_{P,m}$ y c_P son funciones de T y de P. La Figura 2.5 muestra algunos datos para el $H_2O(g)$. Estas curvas se tratarán en la Sección 8.6.

A partir de las leyes de la termodinámica, se puede probar que C_P y C_V deben ser ambas positivas (véase *Münster*, sec. 40).

$$C_P > 0, \qquad C_V > 0 \tag{2.56}$$

¿Cuál es la relación entre C_P y C_V? Tenemos que

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.57}$$

Es de esperar que $(\partial U/\partial T)_P$ y $(\partial U/\partial T)_V$ en (2.57) estén relacionadas entre sí. En $(\partial U/\partial T)_V$, la energía interna se toma como una función de T y de V; $U = U(T, V)$. La diferencial total de $U(T, V)$ es [Ec. (1.30)]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{2.58}$$

La Ecuación (2.58) es válida para cualquier proceso infinitesimal, pero como queremos relacionar $(\partial U/\partial T)_V$ y $(\partial U/\partial T)_P$, vamos a imponer la condición de que P sea constante, de modo que (2.58) se convierta en

$$dU_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_P$$

donde el subíndice P indica que las variaciones infinitesimales dU, dT y dV ocurren a P constante. Dividiendo por dT_P se obtiene

$$\frac{dU_P}{dT_P} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dV_P}{dT_P}$$

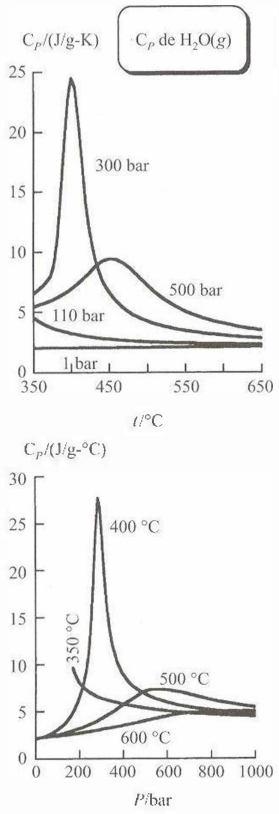


FIGURA 2.5
Representación del calor específico del $H_2O(g)$ en función de T y P.

La razón de infinitésimos dU_P/dT_P es la derivada parcial $(\partial U/\partial T)_P$, con lo que

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.59}$$

Sustituyendo (2.59) en (2.57) se obtiene la relación buscada:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.60}$$

¿Cuál es la explicación física del hecho de que $C_P \neq C_V$? Las definiciones $C_P = dq_P/dT$ y $C_V = dq_V/dT$ muestran que el origen de la diferencia radica en que dq_P y dq_V, los calores añadidos a presión constante y a volumen constante para producir el mismo incremento de temperatura dT, son distintos. Para un sistema cerrado en el que sólo se puede llevar a cabo trabajo P-V, la primera ley $dU = dq + dw$ conduce a que $dq = dU - dw = dU + P\,dV$. A partir de esto, $dq_P = dU_P + P\,dV_P$ y $dq_V = dU_V$, donde el subíndice indica que P o V son constantes. Por tanto,

$$dq_P - dq_V = dU_P - dU_V + P\,dV_P \tag{2.61}$$

Por ello, existen dos razones por las que dq_P y dq_V son diferentes. En un proceso a presión constante, parte del calor añadido se invierte en realizar trabajo de expansión (el término $P\,dV_P$), mientras que en un proceso a volumen constante el sistema no realiza trabajo sobre el entorno. Además, la variación de energía interna a presión constante es diferente de la que se produce a volumen constante: $dU_P \neq dU_V$.

La función de estado $(\partial U/\partial V)_T$ que aparece en (2.60) tiene dimensiones de presión y a veces se llama *presión interna*. Claramente, $(\partial U/\partial V)_T$ está relacionada con la parte de la energía interna U debida a la energía potencial intermolecular. Una variación de V cambiará la distancia intermolecular media y por consiguiente la energía potencial intermolecular media. En gases que no estén a altas presiones, las fuerzas intermoleculares son débiles, de modo que el término $(\partial U/\partial V)_T$ en (2.60) y la cantidad relacionada $dU_P - dU_V$ en (2.61) son pequeños. En estos casos, la principal contribución a $C_P - C_V$ proviene del término $P\,dV_P$ en (2.61). En líquidos y sólidos, las grandes fuerzas intermoleculares hacen que $(\partial U/\partial V)_T$ y $dU_P - dU_V$ sean grandes. En estos casos, la contribución principal a $C_P - C_V$ proviene de la diferencia $dU_P - dU_V$. La medida de $(\partial U/\partial V)_T$ en gases se tratará en la próxima sección.

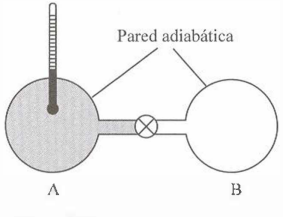


FIGURA 2.6
Esquema de la modificación de Keyes-Sears del experimento de Joule.

2.7 LOS EXPERIMENTOS DE JOULE Y JOULE-THOMSON

En 1843, Joule intentó determinar $(\partial U/\partial V)_T$ para un gas mediante la medida de la variación de temperatura, que se produce después de la expansión libre del gas en el vacío. Keyes y Sears repitieron este experimento en 1924 utilizando un sistema más perfeccionado (Fig. 2.6).

Inicialmente, la cámara A se llena con un gas y la cámara B se evacua. Después se abre la válvula que hay entre las cámaras. Una vez que se alcanza el equilibrio, se mide la variación de la temperatura del sistema con un termómetro. Debido a que el sistema está rodeado de paredes adiabáticas, q vale 0; no existe

flujo de calor hacia dentro o hacia fuera del sistema. La expansión en vacío es altamente irreversible, en el sistema actúan fuerzas finitas no compensadas y cuando el gas se expande bruscamente en B, hay turbulencia y no existe equilibrio en la presión. Por consiguiente, $dw = -P\,dV$ no se puede aplicar. Sin embargo, es posible calcular fácilmente el trabajo $-w$ realizado por el sistema. El único movimiento que existe tiene lugar dentro del propio sistema, por lo que el gas no realiza trabajo sobre su entorno ni a la inversa. Por tanto, $w = 0$ en una expansión en vacío. Puesto que en un sistema cerrado $\Delta U = q + w$, tenemos que $\Delta U = 0 + 0 = 0$. Se trata de un proceso a energía constante. Lo que mide el experimento es la variación de temperatura con el volumen a energía interna constante, es decir $(\partial T/\partial V)_U$. De forma más precisa, el experimento mide $\Delta T/\Delta V$ a U constante. El método más utilizado para obtener $(\partial T/\partial V)_U$ a partir de medidas de $\Delta T/\Delta V$ es similar al que se describirá más adelante en esta sección para determinar $(\partial T/\partial P)_H$.

Definimos el *coeficiente de Joule* μ_J (mu jota) como

$$\mu_J \equiv (\partial T/\partial V)_U \tag{2.62}$$

¿Cuál es la relación entre la cantidad medida $(\partial T/\partial V)_U = \mu_J$ y $(\partial U/\partial V)_T$? Las variables en estas dos derivadas parciales son las mismas (T, U y V). Por tanto, podemos utilizar $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1$ [Ec. (1.34)] para relacionar estas derivadas parciales. Sustituyendo x, y y z por T, U y V, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U = -1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left[\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\right]^{-1}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\right]^{-1} = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V\mu_J \tag{2.63}$$

donde hemos usado $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$, $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ y $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$ [Ecs. (1.32), (2.53) y (2.62)].

El experimento que Joule llevó a cabo en 1843 proporcionó el valor cero para μ_J y por tanto para $(\partial U/\partial V)_T$. Sin embargo, su dispositivo experimental era tan pobre que el resultado no era significativo. El experimento de Keyes-Sears en 1924 demostró que $(\partial U/\partial V)_T$ tiene un valor pequeño, pero distinto de cero para los gases. Debido a las dificultades experimentales, solamente se llevaron a cabo unas pocas medidas aproximadas.

En 1853, Joule y William Thomson (más tarde Lord Kelvin) hicieron un experimento similar al de Joule, pero que permitió obtener resultados mucho más precisos. El **experimento de Joule-Thomson** incluye el estrangulamiento de un gas a través de un tabique poroso y rígido. Un esquema idealizado del experimento se muestra en la Figura 2.7. El sistema está recubierto por paredes adiabáticas. El pistón de la izquierda se mantiene a la presión constante P_1. El de la derecha a la presión constante $P_2 < P_1$. El tabique B es poroso, pero no demasiado. Esto permite que el gas sea forzado suavemente a pasar de una cámara a la otra. Debido a que el proceso de estrangulamiento es lento, se mantiene el equilibrio en la presión dentro de cada cámara. Esencialmente, toda la disminución de presión desde P_1 hasta P_2 se produce en el tabique poroso.

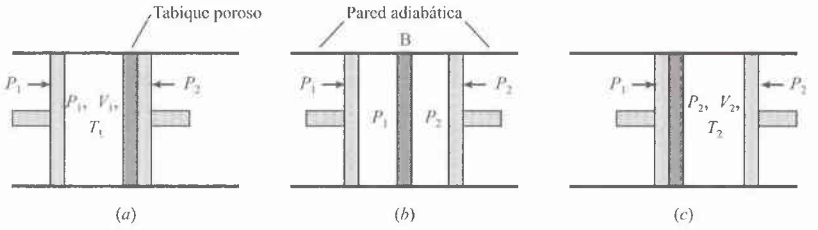


FIGURA 2.7
El experimento de Joule-Thomson.

Queremos calcular el trabajo w realizado sobre el gas cuando se estrangula a través del tabique. Puesto que P_1 es mayor que P_2 en una cantidad finita, el proceso global es irreversible y una variación infinitesimal de la presión no puede invertir el proceso. Sin embargo, la caída de presión tiene lugar casi completamente en el tabique. Éste es rígido y el gas no realiza trabajo sobre él, ni a la inversa. El intercambio de trabajo entre el sistema y el entorno sólo se produce en los dos pistones. La presión se mantiene en equilibrio en cada pistón, y por tanto, para calcular el trabajo en cada uno de ellos se puede usar $dw_{rev} = -P\,dV$. El pistón de la izquierda realiza un trabajo w_I sobre el gas. Tenemos que $dw_I = -P_I\,dV = = -P_1\,dV$, donde utilizamos los subíndices I y D para indicar izquierda y derecha, respectivamente. Supongamos que todo el gas se estrangula a través del tabique. Los volúmenes inicial y final de la cámara de la izquierda son V_1 y 0, de modo que

$$w_I = -\int_{V_1}^{0} P_1\,dV = -P_1\int_{V_1}^{0} dV = -P_1(0 - V_1) = P_1V_1$$

El pistón de la derecha realiza un trabajo dw_D sobre el gas. (w_D es negativo, ya que el gas en la cámara derecha lleva a cabo trabajo positivo sobre el pistón.) Tenemos que $w_D = -\int_0^{V_2} P_2\,dV = -P_2V_2$. El trabajo realizado sobre el gas es $w = w_I + + w_D = P_1V_1 - P_2V_2$.

Para un proceso adiabático ($q = 0$), la primera ley da $U_2 - U_1 = q + w = w$, con lo que $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$ o $U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$. Como $H \equiv U + PV$, obtenemos

$$H_2 = H_1 \qquad \text{o} \qquad \Delta H = 0$$

En una expansión de Joule-Thomson, las entalpías inicial y final son iguales.

Las medidas de la variación de la temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ en un experimento de Joule-Thomson permiten calcular $\Delta T/\Delta P$ a H constante. Esto se puede comparar con el experimento de Joule, el cual mide $\Delta T/\Delta V$ a U constante.

Definimos el **coeficiente de Joule-Thomson** μ_{JT} como

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \qquad \textbf{(2.64)*}$$

μ_{JT} es la razón de las variaciones infinitesimales de dos propiedades intensivas y por tanto es una propiedad intensiva. Como cualquier propiedad intensiva, es una función de T y de P (y de la naturaleza del gas).

Un sencillo experimento de Joule-Thomson proporciona $(\Delta T/\Delta P)_H$ solamente. Para calcular el valor de $(\partial T/\partial P)_H$, vamos a proceder como sigue. A partir de unos valores iniciales P_1 y T_1, elegimos un valor de P_2 inferior a P_1 y llevamos a cabo el estrangulamiento, midiendo T_2. Después representamos los dos puntos (T_1, P_1) y (T_2, P_2) en un diagrama T-P; estos son los puntos 1 y 2 de

la Figura 2.8. En una expansión de Joule-Thomson, $\Delta H = 0$, de modo que los estados 1 y 2 tienen entalpías iguales. Si se repite el experimento con los mismos valores iniciales P_1 y T_1, pero con una nueva presión P_3 en la parte derecha del pistón, se obtiene el punto 3 del diagrama. Repitiendo el experimento varias veces, cada una de ellas con una presión final diferente, se obtiene una serie de puntos que corresponden a estados de igual entalpía. Unimos estos puntos mediante una curva (llamada *curva isoentálpica*). La pendiente de esta curva en cualquier punto proporciona $(\partial T/\partial P)_H$ a la temperatura y presión del punto. Los valores de T y de P para los que μ_{JT} es negativo (puntos a la derecha del punto 4) corresponden a un calentamiento producido por la expansión Joule-Thomson. En el punto 4, μ_{JT} es cero. A la izquierda del punto 4, μ_{JT} es positivo y el gas se enfría por estrangulamiento. Para generar más curvas isoentálpicas y obtener más valores de $\mu_{JT}(T, P)$, utilizamos diferentes temperaturas iniciales T_1.

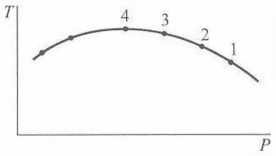


FIGURA 2.8
Una curva isoentálpica obtenida a partir de una serie de experimentos de Joule-Thomson.

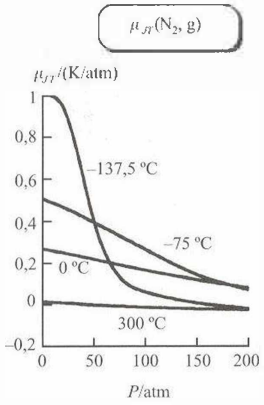
Los valores de μ_{JT} en gases están comprendidos entre +3 y −0,1 °C/atm, dependiendo del gas, de su temperatura y de su presión. La Figura 2.9 representa algunos valores de μ_{JT} para N_2 en estado gaseoso.

El estrangulamiento de Joule-Thomson se emplea frecuentemente para licuar gases. Para que un gas se pueda enfriar mediante una expansión de Joule-Thomson ($\Delta P < 0$), su μ_{JT} debe ser positivo en el intervalo de P y de T involucrado. En la licuefacción de gases mediante el efecto Joule-Thomson, el tabique poroso se sustituye por una apertura estrecha (una válvula de aguja). Otro método para licuar gases es una expansión adiabática aproximadamente reversible contra un pistón.

Un procedimiento similar al utilizado para deducir (2.63) da lugar a (Prob. 2.34*a*)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_P \mu_{JT} \tag{2.65}$$

Podemos emplear identidades termodinámicas para relacionar los coeficientes de Joule y Joule-Thomson (véase el Problema 2.34*b*).



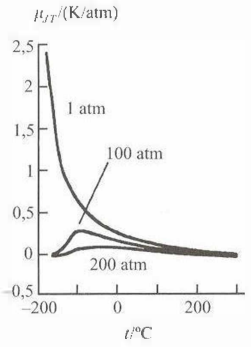


FIGURA 2.9
Representación del coeficiente de Joule-Thomson del $N_2(g)$ en función de P y T.

2.8 GASES PERFECTOS* Y PRIMERA LEY

Gases perfectos. Un gas ideal se definió en el Capítulo 1 como un gas que obedece la ecuación de estado $PV = nRT$. Desde el punto de vista molecular, un gas ideal es aquel en el que no hay fuerzas intermoleculares. Si cambiamos el volumen del gas ideal a T constante, variamos la distancia media entre las moléculas, pero como las fuerzas intermoleculares son cero, el cambio de distancia no afectará a la energía interna U. Además, la energía cinética traslacional media de las moléculas del gas es función exclusivamente de la temperatura (esto también es cierto para las energías moleculares vibracional y rotacional; véase la Sección 2.11) y no cambiará con el volumen. Por tanto, para un gas ideal es de esperar que U no cambie con V a T constante y que $(\partial U/\partial V)_T$ sea cero. Sin embargo, por el momento no podemos demostrar esta afirmación termodinámicamente. Para mantener un desarrollo lógico de la termodinámica, definimos ahora un **gas perfecto** como aquel que obedece las siguientes ecuaciones:

$$PV = nRT \quad \text{y} \quad (\partial U/\partial V)_T = 0 \qquad \text{gas perfecto} \tag{2.66}*$$

* Los términos gas ideal y gas perfecto se usan de forma equivalente e indistinta en este texto (*N. del t.*).

Para que un gas sea ideal sólo se requiere que cumpla $PV = nRT$. Una vez que hayamos postulado la segunda ley de la termodinámica, demostraremos que $(\partial U/\partial V)_T = 0$ se deduce a partir de $PV = nRT$, de forma que en realidad no hay diferencia entre un gas ideal y un gas perfecto. Hasta entonces, mantendremos la distinción entre ambos.

Para un sistema cerrado en equilibrio, la energía interna (y cualquier otra función de estado) se puede expresar en función de la temperatura y del volumen: $U = U(T, V)$. Sin embargo, (2.66) establece que para un gas perfecto U es independiente del volumen. Por tanto, la energía U de un gas perfecto sólo depende de la temperatura:

$$U = U(T) \quad \text{gas perfecto} \tag{2.67}*$$

Puesto que U es independiente de V para un gas perfecto, la derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$ de la Ecuación (2.53) para C_V se transforma en una derivada ordinaria: $C_V = dU/dT$ y

$$dU = C_V\, dT \quad \text{gas perfecto} \tag{2.68}*$$

A partir de (2.67) y de $C_V = dU/dT$, se deduce que C_V de un gas perfecto sólo depende de T:

$$C_V = C_V(T) \quad \text{gas perfecto} \tag{2.69}*$$

Para un gas perfecto, $H \equiv U + PV = U + nRT$. De este modo, (2.67) indica que H sólo depende de T para un gas perfecto. Si empleamos la expresión $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ [Ec. (2.53)], obtenemos

$$H = H(T), \quad C_P = dH/dT, \quad C_P = C_P(T) \quad \text{gas perfecto} \tag{2.70}*$$

El uso de $(\partial U/\partial V)_T = 0$ [Ec. (2.66)] en $C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P$ [Ec. (2.60)] conduce a

$$C_P - C_V = P(\partial V/\partial T)_P \quad \text{gas perfecto} \tag{2.71}$$

A partir de $PV = nRT$, obtenemos $(\partial V/\partial T)_P = nR/P$. Por tanto, para un gas perfecto, $C_P - C_V = nR$ o

$$C_{P,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R \quad \text{gas perfecto} \tag{2.72}*$$

Tenemos que $\mu_J C_V = -(\partial U/\partial V)_T$ [Ec. (2.63)]. Puesto que $(\partial U/\partial V)_T = 0$ para un gas perfecto, se deduce que $\mu_J = 0$ para este tipo de gases. Igualmente, $\mu_{JT} C_P = -(\partial H/\partial P)_T$ [Ec. (2.65)]. Dado que H sólo depende de T para un gas perfecto, tenemos que $(\partial H/\partial P)_T = 0$ y $\mu_{JT} = 0$ para tales gases. Sorprendentemente, como se muestra en la Figura 2.9, μ_{JT} de un gas real no se anula cuando P tiende a cero. (Véase el Problema 8.37 para analizar este hecho.)

Ahora aplicaremos la primera ley a un gas perfecto. Para un cambio reversible de volumen, tenemos que $dw = -P\, dV$ [Ec. (2.30)]. Además, (2.68) proporcio-

na $dU = C_V\,dT$ para un gas perfecto. Para una cantidad fija de gas perfecto, la primera ley $dU = dq + dw$ (sistema cerrado) se convierte en

$$dU = C_V\,dT = dq - P\,dV \qquad \begin{array}{l}\text{gas perfecto, proceso reversible,}\\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V\end{array} \qquad (2.73)$$

EJEMPLO 2.4

Cálculo de q, w y ΔU

Suponga que 0,100 moles de un gas perfecto con $C_{V,m} = 1{,}50R$, independiente de la temperatura, experimenta el proceso cíclico reversible $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow \rightarrow 4 \rightarrow 1$ que se muestra en la Figura 2.10, donde P o V se mantienen constantes en cada una de las etapas. Calcule q, w y ΔU para cada etapa y para el ciclo completo.

Ya que sabemos cómo varía P en cada etapa y que las etapas son reversibles, podemos fácilmente hallar w para cada paso integrando $dw_{rev} = -P\,dV$. Como P o V son constantes según la etapa, podemos integrar $dq_V = C_V\,dT$ y $dq_P = C_P\,dT$ [Ecs. (2.51) y (2.52)] para calcular el calor en cada paso. La primera ley $\Delta U = q + w$ permite entonces obtener ΔU.

Para evaluar integrales como $\int_1^2 C_V\,dT$, necesitamos saber las temperaturas de los estados 1, 2, 3 y 4. Utilizaremos $PV = nRT$ para hallar estas temperaturas. Por ejemplo, $T_1 = P_1V_1/nR = 122$ K. De forma similar, $T_2 = 366$ K, $T_3 = 732$ K, $T_4 = 244$ K.

El paso $1 \rightarrow 2$ tiene lugar a volumen constante, no se realiza ningún trabajo y $w_{1\rightarrow 2} = 0$. La etapa $2 \rightarrow 3$ ocurre a presión constante, y

$$W_{2\rightarrow 3} = -\int_2^3 P\,dV = -P(V_3 - V_2) = -(3{,}00\text{ atm})(2000\text{ cm}^3 - 1000\text{ cm}^3)$$

$$= -3000\text{ cm}^3\text{ atm }(8{,}314\text{ J})/(82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}) = -304\text{ J}$$

donde se han usado dos valores de R para convertir a julios. De forma análoga, $w_{3\rightarrow 4} = 0$ y $w_{4\rightarrow 1} = 101$ J. El trabajo w para el ciclo completo es la suma de los trabajos de las cuatro etapas, de modo que $w = -304\text{ J} + 0 + 101\text{ J} + 0 = = -203$ J.

El paso $1 \rightarrow 2$ se lleva a cabo a volumen constante, y

$$q_{1\rightarrow 2} = \int_1^2 C_V\,dT = nC_{V,m}\int_1^2 dT = n(1{,}50R)(T_2 - T_1)$$

$$= (0{,}100\text{ mol})1{,}50[8{,}314\text{ J/(mol K)}](366\text{ K} - 122\text{ K}) = 304\text{ J}$$

El paso $2 \rightarrow 3$ se realiza a presión constante, y $q_{2\rightarrow 3} = \int_2^3 C_P\,dt$. La Ecuación (2.72) conduce a $C_{P,m} = C_{V,m} + R = 2{,}50R$, y encontramos que $q_{2\rightarrow 3} = = 761$ J. De forma similar, $q_{3\rightarrow 4} = -608{,}5$ J y $q_{4\rightarrow 1} = -253{,}5$ J. El calor total del ciclo es $q = 304\text{ J} + 761\text{ J} - 608{,}5\text{ J} - 253{,}5\text{ J} = 203$ J.

Tenemos que $\Delta U_{1\rightarrow 2} = q_{1\rightarrow 2} + w_{1\rightarrow 2} = 304\text{ J} + 0 = 304$ J. Igualmente, $\Delta U_{2\rightarrow 3} = 457$ J, $\Delta U_{3\rightarrow 4} = -608{,}5$ J, $\Delta U_{4\rightarrow 1} = -152{,}5$ J. Para el ciclo completo, $\Delta U = 304\text{ J } 457\text{ J} - 608{,}5\text{ J} - 152{,}5\text{ J} = 0$, que también se puede

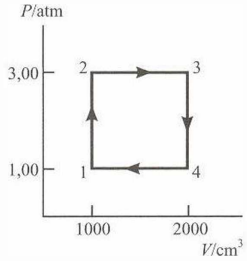


FIGURA 2.10
Un proceso cíclico reversible.

obtener a partir de $q + w = 203\ \text{J} - 203\ \text{J} = 0$. Un procedimiento alternativo consiste en utilizar la ecuación del gas perfecto $dU = C_V\, dT$ para calcular ΔU en cada etapa.

Para este proceso cíclico, $\Delta U = 0$, $q \neq 0$ y $w \neq 0$. Estos resultados son consistentes con el hecho de que U es una función de estado, pero q y w no lo son.

EJERCICIO. Utilice la ecuación del gas perfecto $dU = C_V\, dT$ para calcular ΔU en cada etapa del ciclo de la Figura 2.10. (*Respuesta*: 304 J, 456 J, −609 J, −152 J.)

EJERCICIO. Verifique que para el proceso cíclico reversible de este ejemplo, w es igual al área encerrada por las líneas de la Figura 2.10 con signo negativo.

Proceso reversible isotérmico en un gas perfecto. Consideremos el caso especial de un proceso reversible isotérmico (T constante) en un gas perfecto. (A lo largo de esta sección supondremos que el sistema es cerrado.) Para una cantidad fija de gas perfecto, U sólo depende de T [Ec. (2.67)]. Por tanto, $\Delta U = 0$ para un cambio isotérmico de estado en un gas perfecto. Esto también se deduce a partir de $dU = C_V\, dT$ (gas perfecto). La primera ley $\Delta U = q + w$ se convierte en $0 = q + w$ y $q = -w$. Integrando $dw_{\text{rev}} = -P\, dV$ y haciendo uso de $PV = nRT$, se obtiene

$$w = -\int_1^2 P\, dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V}\, dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$w = -q = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \begin{matrix}\text{proceso reversible isotérmico,} \\ \text{gas perfecto}\end{matrix} \qquad (2.74)$$

donde se ha utilizado la ley de Boyle. Si el proceso es una expansión ($V_2 > V_1$), entonces w (el trabajo realizado *sobre* el gas) es negativo y q (el calor transferido al gas) es positivo. Todo el calor transferido aparece como trabajo realizado por el gas, por lo que U se mantiene constante para un gas perfecto. No es necesario memorizar una ecuación como (2.74), ya que se puede derivar fácilmente a partir de $dw = -P\, dV$.

Para llevar a cabo un cambio de volumen reversible e isotérmico en un gas, imaginemos que el gas se encuentra en un cilindro cerrado con un pistón sin rozamiento. Colocamos el cilindro dentro de un baño a temperatura constante (Fig. 2.11) y variamos la presión externa sobre el pistón a una velocidad infinitesimal. Si aumentamos la presión, el gas se comprime lentamente. El trabajo realizado sobre él transferirá energía hacia el gas y tenderá a producir un aumento de su temperatura a una velocidad infinitesimal. Este aumento infinitesimal de temperatura provocará una transferencia de calor del gas al baño circundante, de modo que el gas se mantiene a una temperatura esencialmente constante. Si disminuimos la presión, el gas se expande lentamente, de modo que realiza trabajo sobre su entorno. Esto produce la caída infinitesimal de la temperatura del sistema, que provocará una transferencia de calor del baño al gas, manteniendo constante la temperatura del mismo.

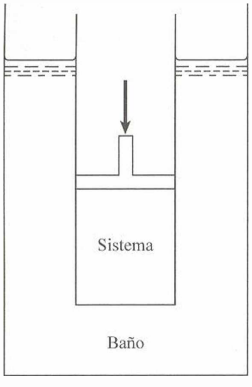


FIGURA 2.11
Dispositivo para un cambio de volumen isotérmico.

EJEMPLO 2.5

Cálculo de q, w y ΔU

Un cilindro cerrado con un pistón sin rozamiento contiene 3,00 moles de He gaseoso a $P = 1{,}00$ atm y está introducido en un baño grande a la temperatura constante de 400 K. La presión se aumenta reversiblemente hasta 5,00 atm. Calcule w, q y ΔU para este proceso.

Es una excelente aproximación considerar el helio como un gas perfecto; dado que T es constante, ΔU es cero [Eq. (2.68)]. La Ecuación (2.74) proporciona

$$w = (3{,}00 \text{ moles})(8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K}) \ln (5{,}00/1{,}00) = (9980 \text{ J}) \ln 5{,}00$$

$$w = (9980 \text{ J})(1{,}609) = 1{,}61 \times 10^4 \text{ J}$$

Además, $q = -w = -1{,}61 \times 10^4$ J. Por supuesto, w (el trabajo realizado sobre el gas) es positivo para la compresión. La magnitud q es negativa porque el calor debe fluir desde el gas hacia el baño isotermo circundante para mantener el gas a 400 K mientras es comprimido.

EJERCICIO. 0,100 moles de un gas perfecto con $C_{V,m} = 1{,}50R$ se expanden reversible e isotérmicamente a 300 K de 1,00 a 3,00 litros. Calcule q, w y ΔU para este proceso. (*Respuesta*: 274 J, −274 J, 0.)

Proceso reversible a P constante (o V constante) en un gas perfecto. Los cálculos de q, w y ΔU para estos procesos se han mostrado en el Ejemplo 2.4.

Proceso reversible adiabático en un gas perfecto. Para un proceso adiabático, $dq = 0$. Para un proceso reversible en un sistema con trabajo P-V solamente, $dw = -P\,dV$. Para un gas perfecto, $dU = C_V\,dT$ [Ec. (2.68)]. Por lo tanto, para un proceso reversible adiabático en un gas perfecto, la primera ley, $dU = dq + dw$, se transforma en

$$C_V\,dT = -P\,dV = -(nRT/V)\,dV$$

$$C_{V,m}\,dT = -(RT/V)\,dV$$

donde hemos utilizado $PV = nRT$ y $C_{V,m} = C_V/n$. Para integrar esta ecuación, separamos las variables, poniendo todas las funciones de T a un lado y todas las funciones de V al otro. De este modo, obtenemos la relación $(C_{V,m}/T)\,dT = -(R/V)\,dV$, cuya integración proporciona

$$\int_1^2 \frac{C_{V,m}}{T}\,dT = -\int_1^2 \frac{R}{V}\,dV = -R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln \frac{V_1}{V_2} \qquad (2.75)$$

Para un gas perfecto, $C_{V,m}$ es una función de T [Ec. (2.69)]. Si la variación de temperatura en el proceso es pequeña, $C_{V,m}$ no cambiará mucho y se puede considerar aproximadamente constante. $C_{V,m}$ es también prácticamente constante para gases monoatómicos, en los cuales $C_{V,m}$ es esencialmente independiente de T para un amplio intervalo de temperaturas (Sec. 2.11 y Fig. 2.15). La aproximación de $C_{V,m}$ constante implica que $\int_1^2 (C_{V,m}/T)\,dT = C_{V,m} \int_1^2 T^{-1}\,dT =$

$= C_{V,m} \ln (T_2/T_1)$, y la Ecuación (2.75) se convierte en $C_{V,m} \ln (T_2/T_1) = R \ln (V_1/V_2)$ o

$$\ln (T_2/T_1) = \ln (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}}$$

donde se ha hecho uso de $k \ln x = \ln x^k$ [Ec. (1.68)]. Si $\ln a = \ln b$, entonces $a = b$. Por tanto,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{V,m}} \qquad \text{gas perfecto, proceso adiabático reversible, } C_V \text{ constante} \tag{2.76}$$

Como C_V es siempre positivo [Ec. (2.56)], la Ecuación (2.76) dice que cuando $V_2 > V_1$, tendremos que $T_2 < T_1$. Un gas perfecto se enfría mediante una expansión reversible adiabática. Al expandirse adiabáticamente, el gas realiza trabajo sobre su entorno, y puesto que q es cero, U debe disminuir, y por lo tanto T también disminuirá. La expansión cuasi-reversible y cuasi-adiabática es un método usado en refrigeración.

Una ecuación alternativa se obtiene usando $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$. La Ecuación (2.76) se transforma en

$$P_2V_2/P_1V_1 = (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}} \quad \text{y} \quad P_1V_1^{1+R/C_{V,m}} = P_2V_2^{1+R/C_{V,m}}$$

El exponente es $1 + R/C_{V,m} = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} = C_{P,m}/C_{V,m}$, ya que $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ [Ec. (2.72)]. La *razón de capacidad calorífica* γ (gamma) se define como

$$\gamma \equiv C_P/C_V$$

tenemos que

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \qquad \text{gas perfecto, proceso adiabático reversible, } C_V \text{ constante} \tag{2.77}$$

En un proceso adiabático, $\Delta U = q + w = w$. Para un gas perfecto, $dU = C_V\,dT$. Con la aproximación de C_V constante, se obtiene

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = w \qquad \text{gas perfecto, proceso adiabático, } C_V \text{ constante} \tag{2.78}$$

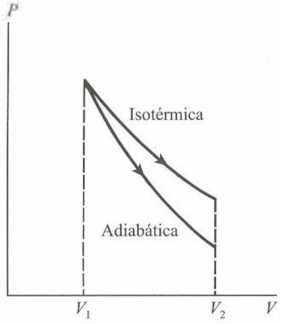


FIGURA 2.12
Expansiones reversibles isotérmica y adiabática de un gas ideal a partir del mismo estado inicial.

Para llevar a cabo un proceso reversible adiabático en un gas, el baño circundante a temperatura constante de la Figura 2.11 se sustituye por paredes adiabáticas, y la presión externa se varía lentamente.

Podríamos comparar una expansión reversible isotérmica de un gas perfecto con una expansión reversible adiabática. Supongamos que el gas comienza en ambos casos en P_1 y V_1 y que termina en el volumen V_2. En el proceso isotérmico, $T_2 = T_1$. En la expansión adiabática, hemos mostrado anteriormente que $T_2 < T_1$. Así, la presión final P_2 en el proceso adiabático debe ser menor que P_2 en la expansión isotérmica (Fig. 2.12).

Resumen. Un gas perfecto obedece $PV = nRT$ y $(\partial U/\partial V)_T = 0 = (\partial H/\partial P)_T$. Además, U, H, C_V y C_P sólo dependen de la temperatura T. Para este tipo de gases también se cumplen las relaciones $C_P - C_V = nR$, $dU = C_V\,dT$ y $dH = C_P\,dT$. Estas ecuaciones sólo son válidas para gases perfectos. Uno de los errores más corrien-

tes consiste en emplear alguna de estas ecuaciones en casos en los que no son aplicables.

2.9

CÁLCULO DE MAGNITUDES INCLUIDAS EN LA PRIMERA LEY

En esta sección repasaremos varios tipos de procesos termodinámicos y resumiremos los métodos disponibles para calcular q, w, ΔU y ΔH en un proceso.

Procesos termodinámicos. Cuando un sistema termodinámico sufre un cambio de estado, decimos que ha experimentado un **proceso**. El **camino** del proceso está formado por una serie de estados termodinámicos a través de los cuales pasa el sistema para ir del estado inicial al estado final. Dos procesos que comienzan en el mismo estado inicial y terminan en el mismo estado final, pero suceden por caminos diferentes, son procesos distintos (por ejemplo, a y b en la Figura 2.3). (El término «cambio de estado» no se debe confundir con el término «cambio de fase». En termodinámica, un sistema experimenta un **cambio de estado** siempre y cuando una o más de una de las propiedades termodinámicas que definen el estado del sistema cambian sus valores.)

En un proceso **cíclico**, el estado final es el mismo que el estado inicial. En un proceso cíclico, el cambio de cualquier función de estado es cero: $0 = \Delta T = \Delta P = = \Delta V = \Delta U = \Delta H$, etc. Sin embargo, q y w no necesariamente valen cero en un proceso cíclico (recuerde el Ejemplo 2.4 de la Sección 2.8).

En un proceso **reversible**, el sistema siempre está infinitesimalmente cerca del equilibrio, y cambios infinitesimales de las condiciones pueden devolver al sistema y a su entorno a sus estados iniciales. Para efectuar un proceso reversible, sólo debe haber diferencias infinitesimales en las presiones y en las temperaturas, de forma que el calor y el trabajo fluyan lentamente. Cualquier cambio en la composición química debe ocurrir lenta y reversiblemente; además, no debe haber rozamiento. Hemos visto que el trabajo en un proceso mecánico reversible viene dado por $dw_{rev} = -P\,dV$. En el Capítulo 3 relacionaremos el calor dq_{rev} en un proceso reversible con funciones de estado [véase la Ecuación (3.20)].

En un proceso **isotérmico**, T es constante a lo largo del proceso. Para lograr esto experimentalmente, se encierra el sistema entre paredes térmicamente conductoras y se coloca dentro de un baño a temperatura constante. Para un gas perfecto, U es una función de T exclusivamente, de manera que U es constante en un proceso isotérmico; esto no es necesariamente cierto en otros sistemas distintos de los gases perfectos.

En un proceso **adiabático**, $dq = 0$ y $q = 0$. Esto se puede conseguir rodeando el sistema con paredes adiabáticas.

En un proceso a **volumen constante** (proceso isócoro), V se mantiene constante a lo largo del proceso. En este caso, el sistema se encierra entre paredes rígidas. En el supuesto de que el sistema sólo sea capaz de realizar trabajo P-V, el trabajo w es cero en un proceso isócoro.

En un proceso a **presión constante** (proceso isobárico), P se mantiene constante a lo largo del proceso. Los experimentos con sólidos o líquidos se realizan con frecuencia con el sistema abierto a la atmósfera; en este caso, P es constante e igual a la presión atmosférica. Para llevar a cabo un proceso a P constante en un gas, se encierra el gas en un cilindro con un pistón móvil, se mantiene la presión externa sobre el pistón constante e igual a la presión inicial del gas,

y lentamente se calienta o se enfría el gas, cambiando su volumen y su temperatura a presión P constante. En un proceso a presión constante, se deduce que $\Delta H = q_P$.

Para evitar confusiones en termodinámica, es importante comprender si una cantidad se refiere a una *propiedad* del sistema en algún estado termodinámico particular o si se refiere a un *proceso* que sufre el sistema. Por ejemplo, H es una propiedad del sistema y tiene un valor definido una vez que el estado del sistema se ha definido; al contrario, $\Delta H \equiv H_2 - H_1$ es la *variación* de entalpía de un proceso en el que el sistema va del estado 1 al estado 2. Cada estado de un sistema termodinámico tiene un valor definido de H. Cada cambio de estado tiene un valor definido de ΔH.

Hay dos tipos de cantidades para un proceso. El valor de una cantidad tal como ΔH, el cual es el cambio en una función de estado, es independiente del camino del proceso y sólo depende del estado inicial y final: $\Delta H = H_2 - H_1$. El valor de una cantidad tal como q o w, el cual no corresponde a un cambio en una función de estado, depende del camino por el cual se lleva a cabo el proceso y no puede obtenerse a partir del estado inicial y final solamente.

Ahora revisaremos el cálculo de q, w, ΔU y ΔH para varios procesos. En lo que sigue, supondremos que el sistema es cerrado y que sólo se realiza trabajo P-V.

1. **Cambio de fase reversible a T y P constantes.** Un **cambio de fase** o **transición de fase** es un proceso en el cual aparece al menos una nueva fase en el sistema sin que haya tenido lugar una reacción química. Algunos ejemplos son la fusión del hielo, la transformación de azufre sólido ortorrómbico a monoclínico (Sec. 7.4) y la congelación de una disolución acuosa (Sec. 12.3). Por el momento, nos centraremos en transiciones de fase que solamente impliquen a sustancias puras.

   El calor q se corresponde con el calor latente del cambio de fase medido experimentalmente (Sec. 7.2). El trabajo w se obtiene mediante $w = -\int_1^2 P\,dV = = -P\,\Delta V$, donde ΔV se calcula a partir de las densidades de las dos fases. Si una de las fases es un gas, podemos usar $PV = nRT$ para obtener su volumen (a menos que el gas se encuentre a alta densidad). ΔH para este proceso a presión constante se obtiene según $\Delta H = q_P = q$. Finalmente, ΔU se calcula utilizando $\Delta U = q + w$. Por ejemplo, el calor (latente) de fusión del H_2O a 0 °C y 1 atm es 333 J/g. Para la fusión de 1 mol (18,0 g) de hielo a estas T y P, $q = \Delta H = 6{,}01$ kJ. La termodinámica no nos puede proporcionar los valores de los calores latentes de los cambios de fase o de las capacidades caloríficas. Estas cantidades se deben medir experimentalmente. (Se puede usar la mecánica estadística para calcular teóricamente las capacidades caloríficas de ciertos sistemas, como veremos más adelante.)

2. **Calentamiento a presión constante sin cambio de fase.** Un proceso a presión constante es mecánicamente reversible, de modo que

$$w = w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P\,dV = -P\,\Delta V \qquad P \text{ constante}$$

   donde ΔV se calcula a partir de las densidades a las temperaturas inicial y final o a partir de $PV = nRT$, si la sustancia es un gas perfecto. Si el calentamiento (o enfriamiento) es reversible, entonces la temperatura T del sistema está bien

definida y se cumple que $C_P = dq_P/dT$. Integrando esta ecuación y haciendo uso de $\Delta H = q_P$, se obtiene

$$\Delta H = q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T)\, dT \qquad P \text{ constante} \tag{2.79}$$

Puesto que P es constante, no nos hemos molestado en indicar que C_P depende de P además de depender de T. La dependencia de C_P y C_V con la presión es bastante débil. A menos que uno maneje altas presiones, el valor de C_P medido a 1 atm se puede utilizar a otras presiones. ΔU se calcula mediante $\Delta U = q + w = q_P + w$.

Si el calentamiento a presión constante es irreversible (por ejemplo, si durante el calentamiento hay una diferencia finita de temperatura entre el sistema y el entorno, o si existen gradientes de temperatura en el sistema), la relación $\Delta H = \int_1^2 C_P\, dT$ todavía se cumple, siempre que los estados inicial y final sean estados de equilibrio. Esto es así porque H es una función de estado y el valor de ΔH es independiente del camino (proceso) usado para conectar los estados 1 y 2. Si ΔH es igual a $\int_1^2 C_P\, dT$ para un camino reversible entre los estados 1 y 2, entonces ΔH debe ser igual a $\int_1^2 C_P\, dT$ para cualquier camino irreversible entre los estados 1 y 2. También, al obtener $\Delta H = q_P$ [Ec. (2.46)], no supusimos que el calentamiento fuese reversible, sólo que P era constante. Así, la Ecuación (2.79) se cumple para cualquier cambio de temperatura a presión constante en un sistema cerrado con solo trabajo P-V.

Dado que H es una función de estado, podemos utilizar la integral en (2.79) para hallar el valor de ΔH para cualquier proceso cuyos estados inicial y final tengan la misma presión, mientras el proceso ocurre, o no, a presión constante.

3. **Calentamiento a volumen constante sin cambio de fase.** Puesto que V es constante, $w = 0$. Integrando $C_V = dq_V/dT$ y haciendo uso de $\Delta U = q + w = q_V$, se obtiene

$$\Delta U = \int_1^2 C_V\, dT = q_V \qquad V \text{ constante} \tag{2.80}$$

Del mismo modo que (2.79), la Ecuación (2.80) se cumple sea o no reversible el calentamiento. ΔH se calcula según $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\,\Delta P$.

4. **Cambio de estado en un gas perfecto.** Puesto que U y H de un gas perfecto sólo dependen de T, se integran $dU = C_V\, dT$ y $dH = C_P\, dT$ [Ecs. (2.68) y (2.70)], para obtener

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)\, dT, \qquad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T)\, dT \qquad \text{gas perfecto} \tag{2.81}$$

Si $C_V(T)$ o $C_P(T)$ son conocidos, podemos usar $C_P - C_V = nR$ e integrar para calcular ΔU y ΔH. Las ecuaciones de (2.81) se cumplen con cualquier cambio de estado de un gas perfecto, incluidos los cambios irreversibles y los cambios en los que P y V varíen. Los valores de w y q dependen del camino. Si el proceso es reversible, entonces $w = -\int_1^2 P\, dV = -nR \int_1^2 (T/V)\, dV$, y podemos calcular w si sabemos cómo varía T en función de V. Después de calcular w, usaremos $\Delta U = q + w$ para obtener q.

5. **Proceso reversible isotérmico en un gas perfecto.** Puesto que U y H de un gas perfecto son funciones de T exclusivamente, tenemos que $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$. También, $w = -\int_1^2 P\,dV = -nRT \ln (V_2/V_1)$ [Ec. (2.74)] y $q = -w$, ya que $q + w = \Delta U = 0$.

6. **Proceso reversible adiabático en un gas perfecto.** El proceso es adiabático, de modo que $q = 0$. Podemos calcular ΔU y ΔH a partir de la Ecuación (2.81). La primera ley implica que $w = \Delta U$. Si C_V es esencialmente constante, el estado final del gas se puede obtener a partir de $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$, donde $\gamma \equiv C_P/C_V$.

7. **Expansión adiabática de un gas perfecto en el vacío.** En este caso (Sección 2.7), $q = 0$, $w = 0$, $\Delta U = q + w = 0$ y $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\,\Delta T = 0$.

Las Ecuaciones (2.79) y (2.80) nos dicen cómo un cambio de temperatura a P constante o a V constante afecta a H y a U. En este punto, no somos todavía capaces de calcular los efectos de un cambio en la presión o en el volumen sobre H y U. Trataremos este tema en el Capítulo 4.

Veamos ahora algunas consideraciones sobre las unidades. La mayoría de los datos de capacidades caloríficas y de calores latentes se encuentran tabulados en calorías, de modo que q se calcula a menudo en calorías. Las presiones se suelen dar en atmósferas, y por ello, el trabajo P-V se expresa con frecuencia en cm^3 atm. La unidad recomendada por el Sistema Internacional para q, w, ΔU y ΔH es el julio. Por todo ello, es muy común la transformación entre julios, calorías y cm^3 atm. Esta transformación se puede llevar a cabo haciendo uso de los valores de R dados en (1.19) a (1.21). Véase el Ejemplo 2.2 en la Sección 2.2.

Una estrategia útil para hallar una cantidad tal como ΔU o q para un dado proceso es escribir la expresión correspondiente para la cantidad infinitesimal y luego integrar esta expresión desde el estado inicial al estado final. Por ejemplo, para hallar ΔU para un cambio de estado correspondiente a un gas ideal, escribimos $dU = C_V\,dT$ y $\Delta U = \int_1^2 C_V(T)\,dT$; para hallar el valor de q en un proceso a presión constante, escribimos $dq_P = C_P\,dT$ y $q_P \int_1^2 = C_P\,dT$. A menudo, puede hallarse el cambio infinitesimal en una función de estado bajo condiciones de P, T o V constantes a partir de la derivada parcial apropiada. Por ejemplo, si buscamos dU en un proceso a volumen constante, podemos usar $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ para obtener $dU = C_V\,dT$ a V constante, y $\Delta U = \int_1^2 C_V\,dT$, donde la integración es a volumen V constante.

Cuando evaluamos una integral del estado 1 al 2, se pueden llevar aquellas cantidades que son constantes fuera del signo integral, pero cualquier cantidad que varíe durante el proceso debe mantenerse dentro del signo integral. De esta forma, para un proceso a presión constante, $\int_1^2 P\,dV = P\int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$, y para un proceso isotérmico, $\int_1^2 (nRT/V)\,dV = nRT\int_1^2 (1/V)\,dV = nRT \ln \int_1^2 (V_2/V_1)$. Sin embargo, en la evaluación de $\int_1^2 C_P(T)\,dT$, no podemos llevar C_P fuera del signo integral, a menos que conozcamos que ésta es constante en el rango de temperatura T_1 a T_2.

EJEMPLO 2.6

Cálculo de ΔH

Para una cierta sustancia en un rango de temperatura entre 250 y 500 K y para una presión de 1 bar $C_{P,m}$ está dada por $C_{P,m} = b + kT$, donde b y k son

ciertas constantes conocidas. Si n moles de esta sustancia son calentados desde T_1 hasta T_2 a una presión de 1 bar (donde T_1 y T_2 corresponden a 250 y 500 K, respectivamente), encuentre una expresión para ΔH.

Utilizando (2.79) obtenemos

$$\Delta H = q_P = \int_1^2 nC_{P,\mathrm{m}}\, dT = n \int_{T_1}^{T_2} (b + kT)\, dT = n(bT + \tfrac{1}{2} kT_2 \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = n[b(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2} k(T_2^2 - T_1^2)]$$

EJERCICIO. Encuentre la expresión para ΔH cuando n moles de una sustancia con $C_{P,\mathrm{m}} = r + sT^{1/2}$, donde r y s son constantes, es calentado a presión constante desde T_1 a T_2. [*Respuesta*: $nr(T_2 - T_1) + \frac{2}{3} ns(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})$.]

2.10

FUNCIONES DE ESTADO E INTEGRALES DE LÍNEA

Analizaremos ahora las formas de averiguar si una magnitud es una función de estado. Supongamos que el sistema va del estado 1 al estado 2 a través de algún proceso. Subdividiremos el proceso en intervalos infinitesimales. Sea db una cantidad infinitesimal asociada con cada intervalo infinitesimal. Por ejemplo, db podría ser la cantidad infinitesimal de calor que fluye hacia el sistema en un intervalo infinitesimal ($db = dq$), o podría ser la variación infinitesimal de la presión ($db = dP$), o podría ser el flujo infinitesimal de calor dividido por la temperatura del sistema ($db = dq/T$), etc. Para determinar si db es la diferencial de una función de estado, consideremos la integral de línea ${}_L\int_1^2 db$, donde la L indica que el valor de la integral depende en general del proceso (camino) seguido para ir del estado 1 al estado 2.

La integral de línea ${}_L\int_1^2 db$ es igual a la suma de las cantidades infinitesimales db para los intervalos infinitesimales en los que hemos dividido el proceso. Si b es una función de estado, la suma de las variaciones infinitesimales de b es igual al cambio total $\Delta b \equiv b_2 - b_1$ de b del estado inicial al estado final. Por ejemplo, si b es la temperatura, ${}_L\int_1^2 dT = \Delta T = T_2 - T_1$; de forma similar, ${}_L\int_1^2 dU = U_2 - U_1$. Tenemos que

$$\int_{L,1}^{2} db = b_2 - b_1 \qquad \text{si } b \text{ es una función de estado} \tag{2.82}$$

Puesto que $b_2 - b_1$ es independiente del camino seguido para ir del estado 1 al estado 2 y sólo depende de los estados inicial y final 1 y 2, el valor de la integral de línea ${}_L\int_1^2 db$ es independiente del camino cuando b es una función de estado.

Supongamos que b no es una función de estado. Por ejemplo, sea $db = dq$, el calor infinitesimal transferido al sistema. La suma de las cantidades infinitesimales de calor es igual al calor total q cedido al sistema en el proceso seguido para ir del estado 1 al estado 2, tenemos que ${}_L\int_1^2 dq = q$; de manera análoga, ${}_L\int_1^2 dw = w$, donde w es el trabajo del proceso. Hemos visto que q y w no son funciones de estado, sino que dependen del camino seguido para ir del estado 1 al estado 2. Los valores de las integrales ${}_L\int_1^2 dq$ y ${}_L\int_1^2 dw$ dependen del camino seguido para ir de

1 a 2. En general, si b no es una función de estado, la integral ${}_L\int_1^2 db$ depende del camino. Las diferenciales de una función de estado, por ejemplo dU, se llaman *diferenciales exactas* en matemáticas; las diferenciales dq y dw son *inexactas*. Algunos textos usan un símbolo especial para designar las diferenciales inexactas y escriben đq y đw (o Dq y Dw) en lugar de dq y dw.

De (2.82), se deduce que si el valor de la integral de línea ${}_L\int_1^2 db$ depende del camino empleado para ir del estado 1 al estado 2, b no puede ser una función de estado.

Por el contrario, si ${}_L\int_1^2 db$ tiene el mismo valor para todos los posibles caminos desde el estado 1 al estado 2, entonces b es una función de estado cuyo valor para cualquier estado del sistema se puede definir como sigue. Primero tomamos un estado de referencia r y le asignamos un valor de b, que denotaremos como b_r. El valor b correspondiente a un estado arbitrario 2 se define mediante la integral

$$b_2 - b_2 = \int_r^2 db \tag{2.83}$$

Por hipótesis, esta integral es independiente del camino, y el valor de b_2 sólo depende del estado 2, $b_2 = b_2(T_2, P_2)$, y por tanto b es una función de estado.

Si A es una función de estado, ΔA debe ser cero para un proceso cíclico. Para indicar la integral de línea de un proceso cíclico, se añade un círculo al símbolo de integral. Si b es una función de estado, (2.82) implica que $\oint db = 0$ para cualquier proceso cíclico. Por ejemplo, $\oint dU = 0$. Pero obsérvese que $\oint dq = q$ y $\oint dw = w$, donde el calor y el trabajo no necesariamente valen cero para un proceso cíclico.

Ahora mostraremos que si

$$\oint db = 0$$

para todo proceso cíclico, el valor de ${}_L\int_1^2 db$ es independiente del camino y por lo tanto b es una función de estado. La Figura 2.13 muestra tres procesos que conectan los estados 1 y 2. Los procesos I y II constituyen un ciclo; así, la ecuación $\oint db = 0$ conduce a

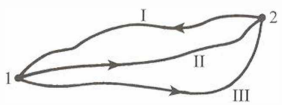


FIGURA 2.13
Tres procesos que conectan los estados 1 y 2.

$$\int_{2,\,\mathrm{I}}^{1} db + \int_{1,\,\mathrm{II}}^{2} db = 0 \tag{2.84}$$

Del mismo modo, los procesos I y III constituyen un ciclo, y

$$\int_{2,\,\mathrm{I}}^{1} db + \int_{1,\,\mathrm{III}}^{2} db = 0 \tag{2.85}$$

Restando (2.85) de (2.84) se obtiene

$$\int_{1,\,\mathrm{II}}^{2} db = \int_{1,\,\mathrm{III}}^{2} db \tag{2.86}$$

Puesto que los procesos II y III son procesos arbitrarios que conectan los estados 1 y 2, la Ecuación (2.86) muestra que la integral de línea ${}_L\int_1^2 db$ tiene el mismo valor para cualquier proceso entre los estados 1 y 2. En consecuencia, b debe ser una función de estado.

Resumen. Si b es una función de estado, ${}_L\int_1^2 db$ es igual a $b_2 - b_1$ y es independiente del camino seguido desde el estado 1 al estado 2. Si b es una función de estado, $\oint db = 0$.

Si el valor de ${}_L\int_1^2 db$ es independiente del camino seguido desde 1 hasta 2, b es una función de estado. Si $\oint db = 0$ para todo proceso cíclico, b es una función de estado.

2.11

LA NATURALEZA MOLECULAR DE LA ENERGÍA INTERNA

La energía interna es energía a nivel molecular. La descripción molecular de la energía interna está fuera del campo de la termodinámica, pero entender cualitativamente las energías moleculares sirve de gran ayuda.

Consideremos primero un gas. Las moléculas se mueven a través del espacio. Una molécula tiene una energía cinética traslacional igual a $\frac{1}{2}mv^2$, donde m y v son la masa y la velocidad de la molécula. Una **traslación** es un movimiento en el cual cada punto del cuerpo se mueve la misma distancia en la misma dirección. Usaremos más adelante la mecánica estadística para mostrar que la energía cinética traslacional total $U_{\text{tr,m}}$ de un mol de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta y viene dada por [Ec. (15.14)] $U_{\text{tr,m}} = \frac{3}{2}RT$, donde R es la constante de los gases.

Si cada molécula del gas tiene más de un átomo, las moléculas experimentan movimientos rotacionales y vibracionales, además de la traslación. Una **rotación** es un movimiento en el cual la orientación espacial del cuerpo cambia, pero las distancias entre todos los puntos del cuerpo permanecen fijas y el centro de masas del cuerpo no se mueve (de forma que no hay movimiento traslacional). En el Capítulo 22 usaremos la mecánica estadística para mostrar que, excepto a temperaturas muy bajas, la energía rotacional $U_{\text{rot,m}}$ de un mol de gas es RT para moléculas lineales y $\frac{3}{2}RT$ para moléculas no lineales [Ec. (22.112)]: $U_{\text{rot,lin,m}} = RT$; $U_{\text{rot,nolin,m}} = \frac{3}{2}RT$.

Además de las energías traslacional y rotacional, los átomos en una molécula poseen energía vibracional. En una **vibración** molecular, los átomos oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio en la molécula. Una molécula posee varias formas características de vibrar, que se denominan modos normales de vibración (véanse, por ejemplo, las Figuras 21.26 y 21.27). La mecánica cuántica muestra que la mínima energía vibracional posible no es cero, sino que es igual a una cierta cantidad llamada energía vibracional del punto cero (se llama así porque está presente incluso en el cero absoluto de temperaturas). La contribución vibracional U_{vib} a la energía interna de un gas es una complicada función de la temperatura [Ec. (22.113)]. Para la mayoría de las moléculas diatómicas ligeras (por ejemplo, H_2, N_2, HF, CO) a temperaturas bajas y moderadas (hasta varios cientos de kelvins), la energía vibracional molecular media permanece casi constante en la energía del punto cero al aumentar la temperatura. Las moléculas poliatómicas (especialmente aquellas con cinco o más átomos) y las diatómicas pesadas (por ejemplo I_2) a temperatura ambiente, normalmente poseen cantidades significativas de energía vibracional por encima de la energía del punto cero.

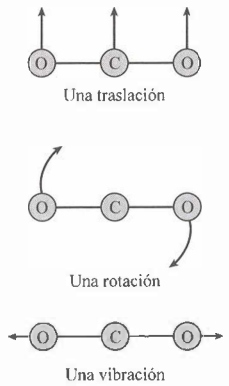


FIGURA 2.14
Tipos de movimiento en la molécula de CO_2.

La Figura 2.14 muestra los movimientos traslacional, rotacional y vibracional del CO_2.

En la mecánica clásica, la energía puede tomar valores en un intervalo continuo. La mecánica cuántica (Cap. 18) muestra que las posibles energías de una molécula se restringen a ciertos valores llamados **niveles de energía**. Por ejemplo, los posibles valores de energía rotacional de una molécula diatómica vienen dados por $J(J + 1)b$ [Ec. (18.81)], donde b es una constante para una molécula dada y J puede tomar los valores 0, 1, 2, etc. En la Sección 22.5 veremos que hay una **distribución** de moléculas entre los posibles niveles de energía. Por ejemplo (Prob. 22.54), para el CO en estado gaseoso a 298 K, el 0,93 % de las moléculas está en el nivel $J = 0$, el 2,7 % está en el nivel $J = 1$, el 4,4 % está en el nivel $J = 2$, ..., el 3,1 % está en el nivel $J = 15$, ... Al aumentar la temperatura, aumenta el número de moléculas en los niveles de energía superiores, la energía molecular media aumenta, y la energía interna termodinámica y la entalpía aumentan (Fig. 5.11).

Además de las energías vibracional, rotacional y traslacional, una molécula posee **energía electrónica** ε_{el} (épsilon el). Definimos esta energía como $\varepsilon_{el} \equiv \varepsilon_{eq} - \varepsilon_{\infty}$, donde ε_{eq} es la energía de la molécula con los núcleos en reposo (sin traslación, rotación o vibración) en posiciones que corresponden a las longitudes y ángulos de enlace moleculares de equilibrio, y ε_{∞} es la energía cuando todos los núcleos y electrones están en reposo e infinitamente alejados entre sí, de tal forma que todas las interacciones eléctricas entre partículas cargadas se anulen. (La cantidad ε_{∞} viene dada por la teoría especial de la relatividad como la suma de las energías de las masas en reposo $m_{rep}c^2$ para electrones y núcleos.) Para una molécula estable, ε_{eq} es menor que ε_{∞}.

La energía electrónica ε_{el} se puede variar por excitación de la molécula a un nivel de energía electrónica superior. Para casi todas las moléculas comunes, hay un salto muy grande entre el nivel electrónico inferior y los niveles electrónicos superiores, de modo que a temperaturas inferiores a 5000 K, por ejemplo, virtualmente todas las moléculas están en el nivel electrónico más bajo, y la contribución de la energía electrónica a la energía interna permanece constante al aumentar la temperatura (en el supuesto de que no haya reacción química).

En una reacción química, las energías electrónicas de las moléculas de los productos difieren de las moléculas de los reactantes. Una reacción química cambia la energía interna termodinámica U ante todo por un cambio en la energía electrónica. Aunque los otros tipos de energías moleculares generalmente también cambian en una reacción química, la energía electrónica es la que sufre el mayor cambio.

Además de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica, las moléculas de gas poseen una energía debido a las atracciones y repulsiones entre ellas (**fuerzas intermoleculares**), las atracciones intermoleculares causan la licuefacción de los gases. La naturaleza de las fuerzas intermoleculares se tratará con detalle en la Sección 22.10. Por el momento, sólo citaremos algunos resultados clave que implican fuerzas entre moléculas neutras.

La fuerza entre dos moléculas depende de la orientación relativa entre ambas. Por simplicidad, a menudo se ignora este efecto de orientación y se usa una fuerza promediada sobre las distintas orientaciones, que sólo depende de la distancia r entre los centros de las moléculas que interaccionan entre sí. La Figura 22.21a muestra el comportamiento típico de la energía potencial de interacción v entre dos moléculas en función de r; la cantidad σ (sigma) es el diámetro medio de las dos moléculas. Se debe observar que cuando la distancia intermolecular r es mayor que 2,5 ó 3 veces el diámetro molecular σ, la energía potencial

intermolecular v es despreciable. *Las fuerzas intermoleculares son en general de corto alcance.* Para valores de r por debajo de 3σ, la energía potencial disminuye primero, lo que indica una atracción entre las moléculas, cuando r se aproxima a σ aumenta rápidamente, debido a una fuerte repulsión. Las moléculas se atraen mutuamente al acercarse unas a otras y se repelen cuando colisionan. La magnitud de las atracciones intermoleculares aumenta al aumentar el tamaño de las moléculas y éste aumenta al aumentar los momentos dipolares de las mismas.

La distancia media entre los centros de las moléculas en un gas a 1 atm y 25 °C es de unos 35 Å (Prob. 2.44), donde el **angstrom** (Å) es

$$1 \text{ Å} \equiv 10^{-8} \text{ cm} \equiv 10^{-10} \text{ m} \qquad \textbf{(2.87)*}$$

Los diámetros típicos de moléculas razonablemente pequeñas están comprendidos entre 3 y 6 Å [véase (16.26)]. La distancia media entre las moléculas de un gas a 1 atm y 25 °C es de 6 a 12 veces el diámetro molecular. Puesto que las fuerzas intermoleculares son despreciables para separaciones superiores a tres veces el diámetro molecular, las fuerzas intermoleculares en un gas a 1 atm y 25 °C son muy pequeñas y contribuyen poco a la energía interna U. Por supuesto, la distribución espacial de las moléculas del gas no es realmente uniforme, e incluso a 1 atm hay un número significativo de moléculas bastante próximas entre sí, de modo que hay alguna contribución de las fuerzas intermoleculares a la energía interna U. A 40 atm y 25 °C, la distancia media entre las moléculas del gas es sólo 10 Å, y podemos esperar contribuciones sustanciales de las fuerzas intermoleculares al valor de U.

Sea $U_{\text{intermol,m}}$ la contribución de las fuerzas intermoleculares al valor de U_{m}. $U_{\text{intermol,m}}$ no es la misma para los diferentes gases, ya que depende de la fuerza de las interacciones intermoleculares. En el Problema 4.22 se muestra que para un gas, $U_{\text{intermol,m}}$ se encuentra típicamente entre -1 y -10 cal/mol a 1 atm y 25 °C, y entre -40 y -400 cal/mol a 40 atm y 25 °C. (U_{intermol} es negativa porque las atracciones moleculares disminuyen la energía interna.) Estos números se pueden comparar con el valor a 25 °C de $U_{\text{tr,m}} = \frac{3}{2}RT = 900$ cal/mol.

El hecho de que es muy difícil comprimir líquidos y sólidos nos dice que en fases condensadas las moléculas están muy próximas entre sí, con una distancia media intermolecular sólo ligeramente superior al diámetro molecular. En este caso, las fuerzas intermoleculares contribuyen sustancialmente al valor de U. En un líquido, las energías vibracional, rotacional y traslacional son, en una buena aproximación (Sec. 22.11), las mismas que en un gas a la misma temperatura. Por tanto, podemos calcular U_{intermol} en un líquido midiendo ΔU cuando el líquido se vaporiza para dar un gas a baja presión. Para los líquidos comunes, ΔU_{m} de vaporización de un líquido se encuentra típicamente entre 3 y 15 kcal/mol, lo que implica valores de $U_{\text{intermol,m}}$ comprendidos entre -3000 y -15.000 cal/mol, es decir, valores mucho mayores en magnitud que $U_{\text{intermol,m}}$ en gases y $U_{\text{tr,m}}$ en líquidos y gases a temperatura ambiente.

La discusión de U en sólidos se complica porque existen distintos tipos de sólidos (véase la Sección 24.3). Sólo consideramos aquí sólidos moleculares, que son aquellos en los que las unidades estructurales son moléculas individuales que se mantienen unidas por medio de fuerzas intermoleculares. En los sólidos, las moléculas generalmente no experimentan traslación o rotación, y las energías rotacionales y traslacionales típicas de gases y líquidos están ausentes. Las vibraciones en las moléculas individuales contribuyen a la energía interna. Además, existe una contribución de interacciones intermoleculares U_{intermol} a la energía interna. Las interacciones intermoleculares producen un pozo de potencial (similar al de la Figura 22.21*a*) dentro del cual cada molécula individual, como una

unidad, experimenta un movimiento de vibración que implica tanto energía cinética como potencial. Las estimaciones de $U_{\text{intermol,m}}$ realizadas a partir de los calores de sublimación de sólido a vapor indican que para los cristales moleculares, $U_{\text{intermol,m}}$ es del mismo orden que para los líquidos.

Para un gas o un líquido, la energía interna molar vale

$$U_{\text{m}} = U_{\text{tr,m}} + U_{\text{rot,m}} + U_{\text{vib,m}} + U_{\text{el,m}} + U_{\text{intermol,m}} + U_{\text{rep,m}}$$

donde $U_{\text{rep,m}}$ es la energía molar de masa en reposo de los electrones y de los núcleos, que es constante. Si no hay reacciones químicas y la temperatura no es extremadamente elevada, $U_{\text{el,m}}$ es constante. $U_{\text{intermol,m}}$ es una función de T y de P. $U_{\text{tr,m}}$, $U_{\text{rot,m}}$ y $U_{\text{vib,m}}$ son funciones de T.

Para un gas perfecto, $U_{\text{intermol,m}} = 0$. Haciendo uso de $U_{\text{tr,m}} = \frac{3}{2}RT$, $U_{\text{rot,nolin,m}} = \frac{3}{2}RT$ y $U_{\text{rot,lin,m}} = RT$, obtenemos

$$U_{\text{m}} = \tfrac{3}{2}RT + \tfrac{3}{2}RT \text{ (o } RT) + U_{\text{vib,m}}(T) + \text{const.} \qquad \text{gas perfecto} \qquad (2.88)$$

Para un gas monoatómico (por ejemplo, He, Ne, Ar), $U_{\text{rot,m}} = 0 = U_{\text{vib,m}}$, de forma que

$$U_{\text{m}} = \tfrac{3}{2}RT + \text{const.} \qquad \text{gas perfecto monoatómico} \qquad (2.89)$$

Mediante las relaciones $C_{V,\text{m}} = (\partial U_{\text{m}}/\partial T)_V$ y $C_{P,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$, se obtiene

$$C_{V,\text{m}} = \tfrac{3}{2}R, \qquad C_{P,\text{m}} = \tfrac{5}{2}R \qquad \text{gas perfecto monoatómico} \qquad (2.90)$$

en el supuesto de que T no sea extremadamente alta.

Para gases poliatómicos, la contribución traslacional a $C_{V,\text{m}}$ es $C_{V,\text{tr,m}} = \frac{3}{2}R$; la contribución rotacional es $C_{V,\text{rot,lin,m}} = R$, $C_{V,\text{rot,nolin,m}} = \frac{3}{2}R$ (suponiendo que T no es extremadamente baja); $C_{V,\text{vib,m}}$ es una complicada función de T para moléculas diatómicas ligeras, $C_{V,\text{vib,m}}$ es despreciable a temperatura ambiente.

En la Figura 2.15 se representa $C_{P,\text{m}}$ a 1 atm frente a T para varias sustancias. Para el He en estado gaseoso $C_{P,\text{m}} = \frac{5}{2}R = 5$ cal/(mol K) para temperaturas comprendidas entre 50 y 1000 K. Para el H_2O en estado gaseoso, $C_{P,\text{m}}$ comienza con el valor $4R = 8$ cal/(mol K) a 373 K y aumenta al aumentar T. $C_{P,\text{m}} = 4R$ significa que $C_{V,\text{m}} = 3R$; el valor $3R$ para esta molécula no lineal se deduce de $C_{V,\text{tr,m}} + C_{V,\text{rot,m}} = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R$. El aumento por encima de $3R$ al aumentar T se debe a la contribución de $C_{V,\text{vib,m}}$, ya que se pueblan niveles vibracionales excitados.

El alto valor de $C_{P,\text{m}}$ para el agua líquida en comparación con el agua en estado gaseoso se debe a la contribución de las interacciones intermoleculares al valor de U. En general, el valor de C_P de un líquido es sustancialmente mayor que el valor que toma para el correspondiente vapor.

La teoría de las capacidades caloríficas de los sólidos se tratará en la Sección 24.12. Por ahora sólo indicaremos que para todos los sólidos, $C_{P,\text{m}}$ tiende a cero a medida que T tiende a cero.

Las capacidades caloríficas $C_{P,\text{m}} = (\partial H_{\text{m}}/\partial T)_P$ y $C_{V,\text{m}} = (\partial U_{\text{m}}/\partial T)_V$ son una medida de la cantidad de energía que se debe añadir a una sustancia para producir un aumento dado de su temperatura. Cuantas más formas tenga una sustancia de absorber la energía añadida (traslación, rotación, vibración, fuerzas intermoleculares), mayores serán $C_{P,\text{m}}$ y $C_{V,\text{m}}$ para esa sustancia.

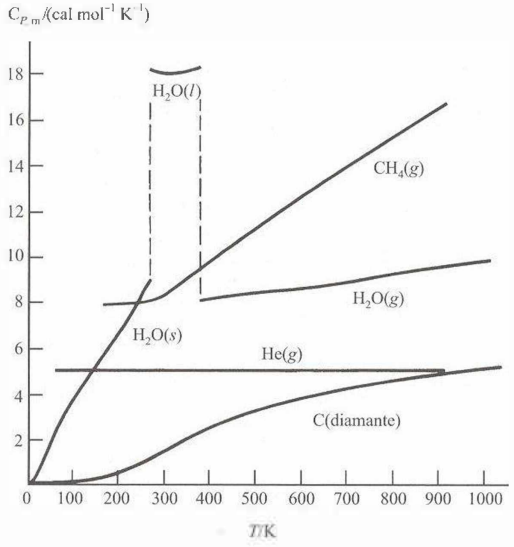


FIGURA 2.15
$C_{P,m}$ a 1 atm en función de T para varias sustancias; s, l y g representan sólido, líquido y gas.

2.12

CÓMO RESOLVER PROBLEMAS

Intentar aprender química física leyendo un libro de texto exclusivamente es tan efectivo como ponerse en forma leyendo un libro de educación física sin hacer los ejercicios correspondientes.

Si no sabe cómo resolver un problema, puede resultarle de ayuda plantearse los siguientes pasos:

1. Haga una lista con toda la información relevante que se da en el enunciado.
2. Haga una lista con todas las cantidades que se deban calcular.
3. Pregúntese qué ecuaciones, leyes o teoremas conectan los datos con las incógnitas.
4. Aplique las ecuaciones pertinentes para calcular lo que es desconocido a partir de lo que se nos da.

Estos pasos son de puro sentido común, y pueden ser de bastante utilidad. Lo importante es que resolver un problema es un proceso activo. Elaborar listas con los datos y las incógnitas y buscar activamente las relaciones que los conecten hace que su mente trabaje en el problema, mientras que la lectura simple y reiterada del problema no lleva a ninguna parte. Al escribir las listas de la información dada en el problema, *es útil traducir las expresiones verbales en ecuaciones*. Por ejemplo, «proceso adiabático» se traduciría como $dq = 0$ y $q = 0$; «proceso isotérmico», como $dT = 0$ y T = constante.

En los pasos 1 y 2, es conveniente dibujar esquemas del sistema y del proceso. Cuando se resuelve un problema de termodinámica, se debe tener claro qué porción del universo es el sistema y qué constituye el entorno. La naturaleza del sistema se debe tener en cuenta si es un gas perfecto (para el cual se cumplen muchas relaciones especiales), un gas no ideal, un líquido, un sólido, un sistema heterogéneo, etc. Asimismo, sea consciente del tipo de proceso implicado, si es

adiabático, isotérmico (T constante), isobárico (P constante), isócoro (V constante), reversible, o de otro tipo.

Por supuesto, el principal obstáculo es la etapa 3. A causa del gran número de ecuaciones en química física, la elección de la más adecuada para un problema dado podría parecer una tarea complicada. Sin embargo, hay relativamente pocas ecuaciones que sea necesario memorizar, éstas son, por lo común, las ecuaciones fundamentales, y generalmente tienen formas bastante simples. Por ejemplo, tenemos varias ecuaciones para el trabajo P-V reversible en un sistema cerrado: $dw_{rev} = -P\,dV$ proporciona el trabajo en un proceso infinitesimal reversible; $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$ expresa el trabajo en un proceso finito; el trabajo en un proceso a presión constante es $-P\,\Delta V$; el trabajo en un proceso isotérmico reversible de un gas perfecto es $w = nRT \ln (V_1/V_2)$. La única de estas ecuaciones que merece la pena memorizar es $dw_{rev} = -P\,dV$, pues las otras se pueden deducir fácilmente a partir de ella. Además, derivar nuevamente una ecuación a partir de una ecuación fundamental ayuda a recordar las condiciones bajo las cuales la ecuación es válida. *No memorice las ecuaciones sin asterisco.* Aquellos que inviertan su tiempo en alcanzar a entender las ideas y las ecuaciones de la química física rendirán mejor que los que lo inviertan en memorizar fórmulas.

La mayoría de los errores que los estudiantes cometen en termodinámica se debe a que utilizan ecuaciones en contextos en los que no son aplicables. Para evitar esto, muchas de las ecuaciones de este capítulo presentan las condiciones de validez junto a ellas. *Asegúrese de que las ecuaciones que vaya a utilizar son aplicables al sistema y al proceso implicados.* Por ejemplo, cuando a los estudiantes se les pide que calculen q en una expansión reversible isotérmica de un gas perfecto, a veces escriben «$dq = C_P\,dT$ y como $dT = 0$, tenemos que $dq = 0$ y $q = 0$». Esta conclusión es errónea. ¿Por qué? (véase el Problema 2.62).

Si un problema le desconcierta, las siguientes sugerencias pueden ayudarle. (*a*) Pregúntese qué información dada en el enunciado no ha usado todavía, e investigue cómo esta información podría ayudarle a resolver el problema. (*b*) En vez de trabajar hacia delante, desde los datos hacia las incógnitas, trabaje en sentido inverso, desde las incógnitas hacia lo conocido. Para hacerlo, averigüe qué cantidades debe saber para calcular las incógnitas; a continuación, pregúntese qué debe saber para encontrar estas cantidades, y así sucesivamente. (*c*) Escriba la definición de la cantidad deseada. Por ejemplo, si se quiere obtener la densidad, escriba $\rho \equiv m/V$ y averigüe cómo hallar m y V. Si se quiere obtener una variación de entalpía, escriba $H \equiv U + PV$ y $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ y vea si puede encontrar ΔU y $\Delta(PV)$. (*d*) Cuando se analiza un proceso termodinámico, hay que preguntarse qué funciones de estado permanecen constantes y cuáles no. Luego pregúntese qué conclusiones pueden ser obtenidas del hecho de que cierta función de estado sea constante. Por ejemplo, si V es constante en un proceso, el trabajo P-V debe valer cero. (*e*) Deje de trabajar en el problema y realice cualquier otra actividad. La solución al problema puede venir a usted cuando no esté conscientemente pensando en él. Una gran cantidad de actividad mental se realiza en nuestro subconsciente.

Cuando trabaje con cantidades abstractas, es siempre útil tomar valores numéricos específicos. Por ejemplo, suponga que buscamos una relación entre las velocidades de dn_A/dt y dn_B/dt para la reacción química A + 2B $\rightarrow$ productos, donde n_A y n_B son los moles de A y B, respectivamente, y t es el tiempo. Normalmente, los estudiantes dirán que $dn_A/dt = 2\,dn_B/dt$ o que $dn_A/dt = \frac{1}{2}\,dn_B/dt$. (Antes de leer de nuevo, ¿cuál cree qué es la expresión correcta?) Para ayudarle a decidir, suponga que en un pequeño intervalo de tiempo $dt = 10^{-3}$ s, reaccionan 0,001 mol de A, por lo tanto $dn_A = -0{,}001$ mol. Para la reacción A + 2B $\rightarrow$ productos,

encuentre el valor correspondiente de dn_B y luego el valor de dn_A/dt y dn_B/dt y compárelos.

Cuando escriba ecuaciones, puede resultarle de utilidad comprobar que *todos sus términos tienen las mismas dimensiones*. De este modo, una ecuación que contiene la expresión $U + TV$ no puede ser correcta, ya que U tiene dimensiones de energía = masa × longitud^2/tiempo^2, mientras que TV tiene dimensiones de temperatura × volumen = temperatura × longitud^3. A partir de las definiciones (1.25) y (1.29) de derivada y derivada parcial, se deduce que $(\partial z/\partial x)_y$ tiene las mismas dimensiones que z/x. Las definiciones (1.52) y (1.59) de integrales indefinida y definida muestran que $\int f\,dx$ y $\int_a^b f\,dx$ tienen las mismas dimensiones que fx.

Cuando escriba ecuaciones, no mezcle variaciones finitas e infinitesimales en la misma ecuación. Así, una ecuación que contiene la expresión $P\,dV + V\,\Delta P$ debe ser incorrecta, porque dV es una variación infinitesimal y ΔP es una variación finita. Si un término de una ecuación contiene un cambio sencillo en una función de estado, entonces otros términos que sólo contengan funciones de estado también deben poseer una variación. Por ello, una ecuación no puede contener las expresiones $PV + V\,\Delta P$ ni $PV + V\,dP$.

El paso número 4 consiste en realizar los cálculos correspondientes. Para minimizar los errores, es conveniente expresar las unidades de todas las cantidades como parte de los cálculos. *Asegúrese de que está utilizando un conjunto de unidades autoconsistente*. No mezcle julios con kilojulios, julios con calorías o julios con cm^3 atm en la misma ecuación. Si no está seguro acerca de qué unidades utilizar, una estrategia que sirve para evitar errores es expresar todas las cantidades en unidades del Sistema Internacional. *El uso inconsistente de unidades es uno de los errores más comunes de los estudiantes de química física.*

Exprese la solución con las unidades apropiadas. Una solución numérica sin unidades carece de sentido.

> En septiembre de 1999, una nave espacial de 125 millones de dólares, para monitorizar el clima de Marte, fue extraviada. Esto ocurrió como consecuencia de que los ingenieros de Lockheed Martin enviaron datos sobre el empuje de los propulsores a los científicos de Jet Propulsion Laboratory en unidades de «pounds», pero los científicos JPL asumieron que el empuje estaba en unidades de «newtons», de esta manera programaron los propulsores para corregir la trayectoria produciendo un camino erróneo que no permitió alcanzar la órbita (*New York Times*, 1 octubre 1999, pág. A1). No es necesario ser un científico espacial para provocar una confusión con las unidades.

Exprese el resultado con el número apropiado de cifras significativas. Use una calculadora electrónica que posea las funciones exponencial y logarítmica para realizar las operaciones. Después de completar el cálculo, es una buena idea comprobar la solución. Si usted es como la mayoría de las personas, probablemente será demasiado perezoso para efectuar una comprobación exhaustiva, pero sólo tardará unos segundos en comprobar si el signo y la magnitud de la solución son físicamente razonables. Los errores de signo son especialmente frecuentes en termodinámica, debido a que la mayoría de las cantidades pueden ser positivas o negativas.

2.13 RESUMEN

El trabajo realizado en un sistema cerrado cuando éste experimenta un cambio mecánico de volumen infinitesimal reversible es $dw_{rev} = -P\,dV$.

La integral de línea $\int_2^1 P(T, V)\, dV$ (la cual es igual a $-w_{rev}$) se define como la suma de las cantidades infinitesimales $P(T, V)\, dV$ para el proceso desde el estado 1 al estado 2. En general, el valor de la integral de línea dependerá del camino seguido para ir del estado 1 y al estado 2.

El calor transferido a un cuerpo de composición constante cuando éste experimenta un cambio de temperatura dT a presión constante es $dq_P = C_P\, dT$, donde C_P es la capacidad calorífica del cuerpo a presión constante.

La primera ley de la termodinámica expresa la conservación de la energía total del sistema más el entorno. En un sistema cerrado en reposo y en ausencia de campos, la energía total es igual a la energía interna U, y el cambio de U en un proceso es $\Delta U = q + w$, donde q y w son el calor transferido al sistema y el trabajo realizado sobre el sistema en el proceso. U es una función de estado, pero q y w no lo son. La energía interna U es la energía que existe a nivel molecular, e incluye las energías cinética y potencial.

La función de estado entalpía H se define como $H \equiv U + PV$. Para un proceso a presión constante, $\Delta H = q_P$ en un sistema cerrado con trabajo únicamente de tipo P-V.

Las capacidades caloríficas a presión constante y a volumen constante son $C_P = dq_P/dT = (\partial H/\partial T)_P$ y $C_V = dq_V/dT = (\partial U/\partial T)_V$.

Los experimentos de Joule y Joule-Thomson miden $(\partial T/\partial V)_U$ y $(\partial T/\partial P)_H$; estas derivadas están estrechamente relacionadas con $(\partial U/\partial V)_T$ y $(\partial H/\partial P)_T$.

Un gas perfecto obedece $PV = nRT$ y $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Los cambios en las propiedades termodinámicas de un gas perfecto se calculan fácilmente para procesos reversibles isotérmicos y adiabáticos.

Los métodos utilizados para calcular q, w, ΔU y ΔH en varios tipos de procesos termodinámicos se han resumido en la Sección 2.9.

La integral de línea ${}_L\int_1^2 db$ es independiente del camino seguido para ir del estado 1 al estado 2 si y sólo si b es una función de estado. La integral de línea $\oint db$ es cero para todo proceso cíclico si y sólo si b es una función de estado.

La interpretación molecular de la energía interna en términos de energías intramoleculares e intermoleculares se ha tratado en la Sección 2.11.

Los cálculos más importantes que se han tratado en este capítulo se refieren a la determinación de q, w, ΔU y ΔH para los siguientes procesos:

- Cambios de fase (por ejemplo fusión).
- Calentamiento de una sustancia a presión constante.
- Calentamiento a volumen constante.
- Proceso reversible isotérmico en un gas perfecto.
- Proceso reversible adiabático en un gas perfecto con C_V constante.
- Expansión adiabática de un gas perfecto en el vacío.
- Proceso reversible a presión constante en un gas perfecto.
- Proceso reversible a volumen constante en un gas perfecto.

LECTURAS ADICIONALES

Zemansky y Dittman, caps. 3, 4 y 5; *Andrews* (1971), caps. 5, 6 y 7; *De Heer*, caps. 3 y 9; *Kestin*, cap. 5; *Reynolds y Perkins*, caps. 1 y 2; *Van Wylen y Sonntag*, caps. 4 y 5.

PROBLEMAS

Sección 2.1

2.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) La energía cinética de un sistema de varias partículas es igual a la suma de la energía cinética de cada partícula individual. (*b*) La energía potencial de un sistema de partículas interactuantes es igual a la suma de las energías de las partículas individuales.

2.2. Exprese en unidades del SI: (*a*) energía; (*b*) trabajo; (*c*) volumen; (*d*) fuerza; (*e*) velocidad; (*f*) masa.

2.3. Exprese las siguientes unidades como combinaciones de metros, kilogramos y segundos: (*a*) julio; (*b*) pascal; (*c*) litro; (*d*) newton; (*e*) vatio.

2.4. Una manzana de masa 155 g cae de un árbol y es atrapada en el aire por un niño. Si la manzana cae a una distancia de 10,0 m, calcule: (*a*) el trabajo realizado sobre la manzana por el campo gravitatorio de la Tierra; (*b*) la energía cinética de la manzana en el momento anterior a ser atrapada; (*c*) la velocidad de la manzana en el momento anterior a ser atrapada.

2.5. Se tritura una manzana de masa 102 g y el puré de manzana resultante se extiende uniformemente sobre un área de 1,00 m^2 en la superficie de la Tierra. ¿Cuál es la presión ejercida por el puré de manzana?

Sección 2.2

2.6. ¿Verdadero o falso? (*a*) El trabajo P-V en un proceso mecánico reversible en un sistema cerrado es siempre igual a $-P\,\Delta V$. (*b*) El símbolo w en este libro significa trabajo realizado sobre el sistema por el entorno. (*c*) El trabajo infinitesimal P-V en un proceso mecánico reversible de un sistema cerrado es siempre igual a $-P\,dV$. (*d*) El valor del trabajo w en un proceso reversible en un sistema cerrado puede ser calculado conociendo el estado inicial y el estado final del sistema. (*e*) El valor de la integral $\int_1^2 P\,dV$ es fijado una vez que los estados inicial y final 1 y 2 y la ecuación de estado $P = P(T, V)$ es conocida. (*f*) La ecuación $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$ es aplicable solamente en un proceso a presión constante. (*g*) $\int_1^2 P\,dV = \int_1^2 nR\,dT$ para todo proceso reversible de un gas ideal.

2.7. Si $P_1 = 175$ torr, $V_1 = 2{,}00$ L, $P_2 = 122$ torr y $V_2 = 5{,}00$ L, calcule w_{rev} para el proceso (*b*) de la Figura 2.3: (*a*) hallando el área bajo la curva; (*b*) usando $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$.

2.8. Se calienta lentamente un gas no ideal y se expande reversiblemente a la presión constante de 275 torr, desde un volumen de 385 cm^3 hasta 875 cm^3. Calcule w en julios.

2.9. Usando los valores de P_1, V_1, P_2 y V_2 del Ejemplo 2.2, calcule w para un proceso reversible que vaya del estado 1 al estado 2 de la Figura 2.3 a través de una línea recta: (*a*) calculando el área bajo la curva; (*b*) usando $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$. [*Sugerencia*: La ecuación de la recta que pasa por los puntos x_1, y_1 y x_2, y_2 es $(y - y_1)/(x - x_1) = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$].

2.10. En la Sección 2.2 se afirma que en un cambio de estado dado, w_{rev} puede tomar cualquier valor positivo o negativo. Considere un cambio de estado para el cual $P_2 = P_1$ y $V_2 > V_1$. Para este cambio de estado, use un diagrama P-V y: (*a*) represente un proceso con $w_{rev} < 0$; (*b*) represente un proceso con $w_{rev} > 0$. Recuerde que ni P ni V pueden ser negativos.

Sección 2.3

2.11. Los calores específicos se pueden medir en un *calorímetro de gota*; un goteo de la muestra calentada cae dentro del calorímetro y se mide la temperatura final. Cuando 45,0 g de cierto metal a 70,0 °C se añaden a 24,0 g de agua a 10,0 °C (con $c_P = 1{,}00$ cal/g °C) en un recipiente aislado, la temperatura final es de 20,0 °C. (*a*) Calcule el calor específico del metal. (*b*) ¿Cuánto calor ha fluido del metal al agua? *Nota*: En (*a*), estamos obteniendo el valor medio de c_P sobre el intervalo de temperatura del experimento. Para determinar c_P en función de T, se repite el experimento muchas veces, trabajando con el metal a distintas temperaturas iniciales.

Sección 2.4

2.12. ¿Verdadero o falso? (*a*) Para todo proceso, $\Delta E_{sist} = -\Delta E_{ent}$. (*b*) Para todo proceso cíclico, el estado final del sistema es el mismo que el estado inicial. (*c*) Para todo proceso cíclico, el estado final e inicial del entorno es el mismo. (*d*) Para un sistema cerrado en reposo sin campos presentes, la suma $q + w$ tiene el mismo valor para todos los procesos que van desde un cierto estado 1 a un cierto estado 2. (*e*) Si en dos sistemas A y B, cada uno de agua líquida pura a una presión de 1 bar y $T_A > T_B$, la energía interna del sistema A debe ser mayor que la del sistema B.

2.13. ¿En cuál de estos sistemas se conserva la energía para cualquier tipo de proceso: (*a*) un sistema cerrado; (*b*) un sistema abierto; (*c*) un sistema aislado; (*d*) un sistema encerrado entre paredes adiabáticas?

2.14. Una caloría alimenticia = 10^3 cal = 1 kcal. Un adulto típico ingiere 2200 kcal/día. (*a*) Muestre que un adulto consume energía aproximadamente a la misma velocidad que una bombilla de 100 W. (*b*) Calcule la energía metabólica total anual gastada por 6×10^9 personas en el mundo y compare con los 4×10^{20} J por año utilizada por la economía mundial. (Desprecie el hecho de que los niños utilizan menos energía metabólica que los adultos).

2.15. Un mol de vapor de agua inicialmente a 200 °C y 1 bar experimenta un proceso cíclico para el cual $w = 145$ J. Calcule q para este proceso.

2.16. William Thomson cuenta que se encontró inesperadamente con Joule en 1847 en Mont Blanc; Joule llevaba consigo a su novia y un largo termómetro con el cual iba a «comprobar la elevación de la temperatura en las cataratas».

El salto «Horseshoe» en las cataratas del Niágara tiene 167 pies de altura y un caudal en verano de $2{,}55 \times 10^6$ L/s. (*a*) Calcule la diferencia máxima posible de temperatura entre el agua que hay en la parte alta y la que hay en el fondo de las cataratas. (El incremento máximo posible ocurre si la energía no es transferida al entorno, como por ejemplo las rocas en la base de las cataratas.) (*b*) Calcule el incremento máximo posible en la energía interna de $2{,}55 \times 10^6$ L que caen cada segundo. (Antes de que el agua alcance las cataratas, más de la mitad del agua del río Niágara es derivado a un canal o túnel subterráneo para ser utilizada en plantas hidroeléctricas más allá de las cataratas. Estas plantas generan $4{,}4 \times 10^9$ W. Una sobretensión en una de estas plantas condujo a una parada transitoria de la planta el 9 noviembre de 1965, la cual dejó a 30 millones de personas en el noreste de Estados Unidos y Ontario, Canadá, sin energía durante varias horas.)

2.17. Imagine un sistema aislado dividido en dos partes, 1 y 2, por una pared térmicamente conductora, rígida e impermeable, y suponga que el calor q_1 se transfiere a la parte 1. Utilice la primera ley para mostrar que el flujo de calor para la parte 2 debe ser $q_2 = -q_1$.

2.18. A veces nos encontramos con la notación Δq y Δw para el calor transferido al sistema y para el trabajo realizado durante el proceso. Explique por qué esta notación es incorrecta.

2.19. Explique de qué forma el agua líquida puede pasar de 25 °C y 1 atm a 30 °C y 1 atm en un proceso para el cual $q < 0$.

2.20. La energía potencial almacenada en un muelle es $\frac{1}{2}kx^2$, donde k es su constante de fuerza y x es la distancia de estiramiento del muelle respecto al equilibrio. Suponga que un muelle con $k = 125$ N/m se estira 10,0 cm dentro de un recipiente adiabático con 112 g de agua, y que después se suelta. La masa del muelle es 20 g y su calor específico es 0,30 cal/(g °C). La temperatura inicial del agua es 18,000 °C y su calor específico es 1,00 cal/(g °C). Calcule la temperatura final del agua.

2.21. Considere un sistema encerrado en un cilindro vertical con un pistón sin rozamiento. El pistón consiste en una placa de masa despreciable, a la que se adhiere una masa m cuya sección es la misma que la de la placa. Sobre el pistón se ha hecho el vacío. (*a*) Utilice la conservación de la energía en la forma $dE_{\text{sist}} + dE_{\text{ent}} = 0$ para mostrar que, en un cambio adiabático de volumen, $dE_{\text{sist}} = -mg\,dh - dK_{\text{pist}}$, donde dh es la variación infinitesimal de la altura del pistón, g es la aceleración de la gravedad, y dK_{pist} es la variación infinitesimal de la energía cinética de la masa m. (*b*) Muestre que de la ecuación en (*a*) se obtiene que $w_{\text{irrev}} = -P_{\text{ext}}\,dV - dK_{\text{pist}}$ para el trabajo irreversible realizado sobre el sistema, donde P_{ext} es la presión ejercida por la masa m sobre la placa del pistón.

2.22. Suponga que el sistema del Problema 2.21 está inicialmente en equilibrio con $P = 1{,}000$ bar y $V = 2{,}00$ dm^3. La masa externa m se reduce instantáneamente en un 50 % y se mantiene fija posteriormente, de tal modo que P_{ext} se mantiene a 0,500 bar durante la expansión. Después de experimentar oscilaciones, el pistón alcanza finalmente el reposo. El volumen final del sistema es de 6,00 dm^3. Calcule w_{irrev}.

Sección 2.5

2.23. ¿Verdadero o falso? (*a*) Las cantidades H, U, PV, ΔH y $P\,\Delta V$ tienen todas las mismas dimensiones. (*b*) ΔH es definida sólo para un proceso a presión constante. (*c*) Para un proceso a volumen constante en un sistema cerrado, $\Delta H = \Delta U$.

2.24. ¿Cuál de las siguientes magnitudes tiene dimensiones de energía: fuerza, trabajo, masa, calor, presión, presión por volumen, entalpía, incremento de entalpía, energía interna, fuerza por longitud?

2.25. La función de estado H se solía llamar «contenido calorífico». (*a*) Explique el origen de este nombre. (*b*) ¿Por qué este nombre puede llevar a confusión?

2.26. Hemos mostrado que $\Delta H = q$ para un proceso a presión constante. Considere un proceso en el que P no es constante a lo largo de todo el proceso, pero para el cual las presiones inicial y final son iguales. ¿Es ΔH necesariamente igual a q en este caso? (*Sugerencia*: Una forma de responder a esto es considerar un proceso cíclico.)

2.27. Cierto sistema está rodeado por paredes adiabáticas. El sistema está formado por dos partes 1 y 2. Cada parte está cerrada, se mantiene a P constante, y es capaz de realizar trabajo P-V solamente. Aplique $\Delta H = q_P$ a todo el sistema y a cada parte para mostrar que el flujo de calor entre las partes cumple que $q_1 + q_2 = 0$.

Sección 2.6

2.28. ¿Verdadero o falso? (*a*) C_P es una función de estado. (*b*) C_P es una propiedad extensiva.

2.29. (*a*) Para $CH_4(g)$ a 2000 K y 1 bar, $C_{P,\text{m}} = 94{,}4$ J mol^{-1} K^{-1}. Calcule C_P de 586 g de $CH_4(g)$ a 2000 K y 1 bar. (*b*) Para C(diamante), $C_{P,\text{m}} = 6{,}115$ J mol^{-1} K^{-1} a 25 °C y 1 bar. Calcule c_P y C_P de un diamante de 10,0 carat (1 carat = = 200 mg).

2.30. Para $H_2O(l)$ a 100 °C y 1 atm, $\rho = 0{,}958$ g/cm^3. Calcule el volumen específico de $H_2O(l)$ a 100 °C y 1 atm.

Sección 2.7

2.31. (*a*) ¿Qué función de estado debe mantenerse constante en el experimento de Joule? (*b*) ¿Qué función de estado debe mantenerse constante en el experimento de Joule-Thomson?

2.32. Los valores de μ_{JT} para el aire a temperaturas cercanas a 25 °C y presiones en el intervalo de 0 a 50 bar son razonablemente próximos a 0,2 °C/bar. Estime la temperatura final del gas si 58 g de aire a 25 °C y 50 bar experimen-

tan un estrangulamiento Joule–Thomson hasta una presión final de 1 bar.

2.33. Rossini y Frandsen encontraron que, para el aire a 28 °C y presiones en el intervalo de 1 a 40 atm, $(\partial U_m/\partial P)_T = -6{,}08$ J mol^{-1} atm^{-1}. Calcule $(\partial U_m/\partial V_m)_T$ para el aire a: (*a*) 28 °C y 1,00 atm; (*b*) 28 °C y 2,00 atm. [*Sugerencia*: Utilice (1.35).]

2.34. (*a*) Obtenga la Ecuación (2.65). (*b*) Muestre que

$$\mu_{JT} = -(V/C_P)(\kappa C_V \mu_J - \kappa P + 1)$$

donde κ se define mediante (1.44). [*Sugerencia*: Comience calculando $(\partial/\partial P)_T$ de $H = U + PV$.]

2.35. ¿μ_J es una propiedad intensiva o extensiva?

Sección 2.8

2.36. Para una cantidad fija de un gas perfecto ¿Cuál de estas afirmaciones es verdadera? (*a*) U y H dependen sólo de T. (*b*) C_P es una constante. (*c*) $P\,dV = nR\,dT$ para todo procesos infinitesimal. (*d*) $C_{P,m} - C_{V,m} = R$. (*e*) $dU = C_V\,dT$ para un proceso reversible.

2.37. (*a*) Calcule q, w, ΔU y ΔH para la expansión isotérmica reversible a 300 K de 5,00 moles de un gas perfecto desde 500 a 1500 cm^3. (*b*) ¿Cuáles serían ΔU y w si la expansión conectase los mismos estados inicial y final que en (*a*), pero realizando la expansión del gas perfecto en el vacío?

2.38. Un mol de He gaseoso con $C_{V,m} = 3R/2$ esencialmente independiente de la temperatura se expande reversiblemente desde 24,6 litros y 300 K a 49,2 litros. Calcule la temperatura y presión finales si la expansión es: (*a*) isotérmica; (*b*) adiabática; (*c*) dibuje un esquema de estos dos procesos en un diagrama P-V.

2.39. Para $N_2(g)$, $C_{P,m}$ vale aproximadamente $3{,}5R = 29{,}1$ J/(mol K), a temperaturas en el intervalo comprendido entre 100 y 400 K y presiones bajas o moderadas. (*a*) Calcule q, w, ΔU y ΔH para la compresión adiabática reversible de 1,12 g de $N_2(g)$ de 400 torr y 1000 cm^3 al volumen final de 250 cm^3. Suponga un comportamiento de gas ideal. (*b*) Supongamos que queremos enfriar una muestra de $N_2(g)$ a temperatura y presión ambiente ($T = 25$ °C y $P = 101$ kPa) hasta 100 K, mediante una expansión adiabática reversible. ¿Cuál debería ser la presión final?

2.40. Calcule q, w ΔU y ΔH si 2,00 g de He(g) con $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ esencialmente independiente de la temperatura experimentan: (*a*) una expansión reversible a presión constante de 0,800 bar desde 20,0 dm^3 hasta 40,0 dm^3; (*b*) un calentamiento reversible en el que P varía de 0,600 bar a 0,900 bar mientras V permanece constante e igual a 15,0 dm^3.

Sección 2.9

2.41. ¿Verdadero o falso? (*a*) Un proceso termodinámico está definido por el estado final e inicial. (*b*) $\Delta T = 0$ para todo proceso isotérmico. (*c*) Todos los procesos que tienen $\Delta T = 0$ implican un proceso isotérmico. (*d*) $\Delta U = 0$ para un cambio de fase reversible a P y T constante. (*e*) q debe ser cero en un proceso isotérmico.

2.42. Indique si las siguientes magnitudes son una propiedad de un sistema termodinámico o se refieren a un proceso no infinitesimal: (*a*) q; (*b*) U; (*c*) ΔH; (*d*) w; (*e*) C_V; (*f*) μ_{JT}; (*g*) H.

2.43. ¿Cuál es el valor de C_{pr} [Ec. (2.50)] para: (*a*) la fusión del hielo a 0 °C y 1 atm; (*b*) la congelación del agua a 0 °C y 1 atm; (*c*) la expansión reversible isotérmica de un gas perfecto; (*d*) la expansión reversible adiabática de un gas perfecto?

2.44. (*Este problema es especialmente instructivo.*) Para cada uno de los siguientes procesos, deducir si las cantidades q, w, ΔU y ΔH son positivas, cero o negativas. (*a*) Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm en el punto de fusión normal. (*b*) Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0 °C. (*c*) Expansión reversible adiabática de un gas perfecto. (*d*) Expansión reversible isotérmica de un gas perfecto. (*e*) Expansión adiabática de un gas perfecto en el vacío (experimento de Joule). (*f*) Estrangulamiento adiabático Joule-Thomson de un gas perfecto. (*g*) Calentamiento reversible de un gas perfecto a presión constante P. (*h*) Enfriamiento reversible de un gas perfecto a volumen constante.

2.45. Establezca si q, w y ΔU son cantidades positivas, cero o negativas, para cada uno de los siguientes procesos. (*a*) Combustión de benceno en un recipiente sellado con paredes rígidas adiabáticas. (*b*) Combustión de benceno en un recipiente sellado y sumergido en un baño de agua a 25 °C con paredes rígidas y térmicamente conductoras. (*c*) Expansión adiabática de un gas no ideal en el vacío.

2.46. Un mol de agua en estado líquido a 30 °C se comprime adiabáticamente, y P aumenta de 1,00 a 10,00 atm. Puesto que los sólidos y los líquidos son bastante incompresibles, es una buena aproximación considerar el volumen constante durante este proceso. Con esta aproximación, calcule q, ΔU y ΔH para este proceso.

2.47. La capacidad calorífica molar del oxígeno a presión constante para temperaturas en el intervalo comprendido entre 300 y 400 K y para bajas o moderadas presiones, se puede aproximar como $C_{P,m} = a + bT$, donde $a = 6{,}15$ cal mol^{-1} K^{-1} y $b = 0{,}00310$ cal mol^{-1} K^{-2}. (*a*) Calcule q, w, ΔU y ΔH cuando 2,00 moles de O_2 se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a una presión constante de 1,00 atm. Suponga que el gas se comporta como un gas perfecto. (*b*) Calcule q, w, ΔU y ΔH cuando 2,00 moles de O_2, inicialmente a 1,00 atm, se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a volumen constante.

2.48. Calcule q, w, ΔU y ΔH para: (*a*) la fusión de 1 mol de hielo a 0 °C y 1 atm; (*b*) el calentamiento reversible a presión constante de 1 mol de agua líquida de 0 a 100 °C a 1 atm; (*c*) la vaporización de 1 mol de agua a 100 °C y

1 atm. *Datos*: Utilice 79,7 y 539,4 cal/g como los calores latentes de fusión y vaporización del agua en los puntos normales de fusión y de ebullición, respectivamente, c_p = = 1,00 cal/(g K) para el agua líquida, $\rho = 0{,}917$ g/cm^3 para el hielo a 0 °C y 1 atm, $\rho = 1{,}000$ g/cm^3 y 0,958 g/cm^3 para el agua a 1 atm y 0 y 100 °C, respectivamente.

2.49. Calcule ΔU y ΔH para cada uno de los siguientes cambios de estado de 2,50 moles de un gas perfecto monoatómico con $C_{V,m} = 1{,}5R$ (independiente de T): (*a*) (1,50 atm, 400 K) → (3,00 atm, 600 K); (*b*) (2,50 atm, 20,0 L) → → (2,00 atm, 30,0 L); (*c*) (28,5 L, 400 K) → (42,0 L, 400 K).

2.50. ¿Se pueden calcular q y w en los procesos del problema anterior? Si la respuesta es afirmativa, calcule q y w para cada uno de los procesos.

2.51. Para cierto gas perfecto, $C_{V,m} = 2{,}5R$ a todas las temperaturas. Calcule q, w, ΔU y ΔH cuando 2,00 moles de este gas experimentan cada uno de los siguientes procesos: (*a*) una expansión reversible isobárica desde (1,00 atm, 20,0 dm^3) hasta (1,00 atm, 40,0 dm^3); (*b*) un cambio de estado reversible e isócoro desde (1,00 atm, 40,0 dm^3) hasta (0,500 atm, 40,0 dm^3); (*c*) una compresión reversible isotérmica desde (0,500 atm, 40,0 dm^3) hasta (1,00 atm, 20,0 dm^3). Represente cada proceso en el mismo diagrama P-V y calcule q, w, ΔU y ΔH para un ciclo en que intervengan sucesivamente los procesos (*a*), (*b*) y (*c*).

Sección 2.11

2.52. Clasifique cada uno de los siguientes tipos de energía como cinética, potencial o ambas: (*a*) energía traslacional; (*b*) energía rotacional; (*c*) energía vibracional; (*d*) energía electrónica.

2.53. Explique por qué $C_{P,m}$ de He gas a 10 K y 1 atm es mayor a $\frac{5}{2}R$.

2.54. (*a*) Calcule el volumen de 1 mol de gas ideal a 25 °C y 1 atm. Suponga que el gas se encuentra en un contenedor cúbico. Si las moléculas del gas se distribuyeran uniformemente en el espacio, con igual espaciamiento entre moléculas adyacentes (por supuesto, esto no ocurre en la realidad), el volumen del gas se podría dividir en un número de Avogadro de cubos imaginarios iguales, cada uno de los cuales contendría una molécula en su centro. Calcule la longitud que tendría el lado de tales cubos. (*b*) ¿Cuál es la distancia entre los centros de las moléculas del gas uniformemente distribuidas a 25 °C y 1 atm? (*c*) Responda (*b*) para un gas a 25 °C y 40 atm.

2.55. Estime $C_{V,m}$ y $C_{P,m}$ a 300 K y 1 atm para (*a*) Ne(*g*); (*b*) CO(*g*).

2.56. Utilice la Figura 2.15 para decidir si U_{intermol} del agua líquida aumenta o disminuye con la temperatura.

General

2.57. (*a*) Utilice los datos de Rumford de la Sección 2.4 para estimar la relación entre la «vieja» caloría (tal como se ha definido en la Sección 2.3) y el julio. Haga uso de la relación 1 caballo de fuerza = 746 W. (*b*) Obtenga lo mismo que en (*a*), pero utilizando los datos de Joule de la Sección 2.4.

2.58. Es frecuente que los estudiantes den un número erróneo de cifras significativas al calcular inversos, al tomar logaritmos y antilogaritmos y al determinar la diferencia entre números muy parecidos. (*a*) Para una temperatura de 1,8 °C, calcule T^{-1} (donde T es la temperatura absoluta) con el número adecuado de cifras significativas. (*b*) Halle el logaritmo común de los siguientes números: 4,83 y 4,84; 4,83 × × 10^{20} y 4,84 × 10^{20}. A partir de los resultados, formule una regla que indique cuál es el número correcto de cifras significativas para el logaritmo de un número conocido con n cifras significativas. (*c*) Calcule (210,6 K)$^{-1}$ − (211,5 K)$^{-1}$ con el número adecuado de cifras significativas.

2.59. (*a*) Un gas que obedece la ecuación de estado de Van der Waals (1.39) experimenta un cambio de volumen reversible e isotérmico de V_1 a V_2. Obtenga la expresión para el trabajo w. Compruebe que su resultado se reduce a (2.74) para $a = 0 = b$. (*b*) Utilice el resultado de (*a*) para calcular w si 0,500 moles de N_2 se expanden reversiblemente desde 0,400 litros hasta 0,800 litros a 300 K. Los valores de a y de b del N_2 se pueden encontrar en la Sección 8.4. Compare el resultado con el que se obtendría si se supusiera que el N_2 es un gas perfecto.

2.60. (*a*) Si la temperatura de un sistema disminuye 8,0 °C, ¿cuál es el valor de ΔT en kelvins? (*b*) Cierto sistema tiene $C_p = 5{,}00$ J/°C. ¿Cuál es su C_p en julios dividido por kelvin?

2.61. Explique por qué la ley de Boyle PV = constante para un gas ideal no contradice la ecuación PV^γ = constante para un proceso reversible adiabático en un gas perfecto con C_V constante.

2.62. Señale el error en el razonamiento de la Sección 2.12 que daba lugar a $q = 0$ para un proceso reversible isotérmico en un gas perfecto.

2.63. Un gas perfecto con $C_{V,m} = 3R$ independiente de T se expande adiabáticamente en el vacío, doblando su volumen. Dos estudiantes presentan los siguientes análisis en conflicto. Genoveva utiliza la Ecuación (2.76) para escribir $T_2/T_1 =$ $= (V_1/2V_1)^{R/3R}$ y $T_2 = T_1/2^{1/3}$. Purita escribe $\Delta U = q + w = 0 +$ $+ 0 = 0$ y $\Delta U = C_V \Delta T$, de modo que $\Delta T = 0$ y $T_2 = T_1$. ¿Quién tiene razón? ¿Qué error cometió la otra estudiante?

2.64. Un gas perfecto experimenta un proceso de expansión a presión constante. ¿Aumenta o disminuye su energía interna? Justifique la respuesta.

2.65. Clasifique las siguientes propiedades como intensivas o extensivas e indique las unidades SI para cada una de

ellas: (*a*) densidad; (*b*) U; (*c*) H_m; (*d*) C_P; (*e*) c_P; (*f*) $C_{P,m}$; (*g*) P; (*h*) masa molar; (*i*) T.

2.66. Un estudiante, tratando de recordar cierta fórmula, escribe $C_P - C_V = TV\alpha^m/\kappa^n$, donde m y n son enteros cuyos valores el estudiante no recuerda y los restantes símbolos mantienen su significado usual. Use consideraciones dimensionales para determinar m y n.

2.67. La medición precisa de C_P y C_V para los gases no es sencilla, debido a que las capacidades caloríficas por unidad de volumen de los gases son pequeñas. Por el contrario, es fácil realizar medidas precisas de la razón γ de capacidades caloríficas de un gas (por ejemplo, mediante la medida de la velocidad del sonido en el gas). Para el CCl_4 en estado gaseoso a 0,1 bar y 20 °C, se obtiene que $\gamma = 1{,}13$. Calcule $C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ para el $CCl_4(g)$ a 20 °C y 0,1 bar.

2.68. Indique las unidades SI de las siguientes propiedades y establezca si son extensivas o intensivas: (*a*) $(\partial V/\partial T)_P$; (*b*) $V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$; (*c*) $(\partial V_m/\partial P)_T$; (*d*) $(\partial U/\partial V)_T$.

2.69. ¿Verdadero o falso? (*a*) ΔH es una función de estado. (*b*) C_V es independiente de T en un gas perfecto. (*c*) $\Delta U = q + w$ para todo sistema termodinámico en reposo y en ausencia de campos externos. (*d*) Un proceso en el cual la temperatura final es igual a la temperatura inicial debe ser un proceso isotérmico. (*e*) Para un sistema cerrado en reposo y en ausencia de campos externos, $U = q + w$. (*f*) U permanece constante en todo proceso isotérmico en un sistema cerrado. (*g*) $q = 0$ en todo proceso cíclico. (*h*) $\Delta U = 0$ en todo proceso cíclico. (*i*) $\Delta T = 0$ para todo proceso adiabático en un sistema cerrado. (*j*) Un proceso termodinámico se especifica al establecer el estado inicial y el estado final del sistema. (*k*) Si un sistema cerrado en reposo y en ausencia de campos externos experimenta un proceso adiabático con $w = 0$, entonces la temperatura del sistema debe permanecer constante. (*l*) En general, el trabajo P-V es despreciable en sólidos y líquidos. (*m*) Se dice que un sistema está aislado cuando ni el calor ni la materia pueden entrar o salir de dicho sistema. (*n*) En un sistema cerrado que sólo realiza trabajo P-V, un proceso a presión constante con $q > 0$ debe implicar que $\Delta T > 0$. (*o*) $\int_1^2 (1/V)\,dV = \ln(V_2 - V_1)$. (*p*) El valor de ΔU es independiente del camino (proceso) usado para ir del estado 1 al 2.

CAPÍTULO

3

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Una aplicación fundamental de la termodinámica a la química consiste en suministrar información sobre el equilibrio de los sistemas químicos. Si mezclamos nitrógeno e hidrógeno en estado gaseoso con un catalizador, parte de cada gas reacciona para formar amoniaco. La primera ley nos asegura que la energía del sistema más el entorno permanece constante durante la reacción, pero no puede decirnos cuáles serán las concentraciones finales de equilibrio. Veremos que la segunda ley proporciona dicha información. La segunda ley implica la existencia de la función de estado entropía S, que tiene la propiedad de que para un sistema aislado la posición de equilibrio corresponde al máximo de entropía. La segunda ley de la termodinámica se enuncia en la Sección 3.1. La deducción de la existencia de la función de estado S a partir de la segunda ley se enuncia en las Secciones 3.2 y 3.3. En el resto de este capítulo se muestra cómo calcular la variación de la entropía en los procesos (Sec. 3.4); la relación entre la entropía y el equilibrio (Sec. 3.5); se define la escala de temperatura termodinámica (Sec. 3.6), y se analiza la interpretación molecular de la entropía (Sec. 3.7).

La energía es una propiedad tanto molecular como macroscópica y tiene un papel fundamental tanto en química cuántica como en termodinámica. La entropía es una propiedad macroscópica pero no es una propiedad molecular. Una molécula individual no tiene entropía. Sólo se puede asignar una entropía a un conjunto de un número grande de moléculas. La entropía es una propiedad menos obvia intuitivamente que la energía. El concepto de entropía se ha aplicado, y probablemente incorrectamente, en muchos campos ajenos a las ciencias físicas, como se pone de manifiesto por libros con títulos como *Entropy and Art, Social Entropy Theory, Entropy in Urban and Regional Modeling* y *Economics, Entropy and the Environment.*

3.1

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

En 1824, un ingeniero francés llamado Sadi Carnot publicó un estudio sobre el rendimiento teórico de las máquinas de vapor. Este libro (*Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego*) indicaba que para que una máquina térmica produjera

trabajo mecánico continuo, debía intercambiar calor con dos cuerpos a diferentes temperaturas, absorbiendo calor del cuerpo caliente y transfiriéndolo al cuerpo frío. Sin un cuerpo frío al que se transfiera calor, la máquina no puede funcionar continuamente. Esta es la idea esencial de una de las formas de la segunda ley de la termodinámica. El trabajo de Carnot tuvo poca influencia cuando se publicó. Cuando Carnot trabajó estaba de moda la teoría del calórico, y su libro la usaba estableciendo incorrectamente que el calor cedido al cuerpo frío es igual al absorbido por el cuerpo caliente. El libro de Carnot causó confusión por algún tiempo al redescubrirse de nuevo hacia 1840, ya que tras los resultados de Joule, la teoría del calórico estaba superada. Finalmente, alrededor de 1850, Rudolph Clausius y William Thomson (Lord Kelvin) corrigieron el trabajo de Carnot de acuerdo con la primera ley de la termodinámica.

> Carnot murió de cólera en 1832, a la edad de 36 años. Sus notas, no publicadas, mostraron que, de hecho, él creía que la teoría del calórico era falsa y planeó experimentos para demostrarlo. Éstos incluían la agitación vigorosa de líquidos y la medida de «la potencia motriz consumida y el calor producido». Las notas de Carnot decían que «el calor es simplemente potencia motriz, o mejor aún, movimiento, el cual ha cambiado su forma... La potencia [motriz] es, cuantitativamente, invariable en su naturaleza; ...nunca es producida o destruida...».

Hay varios enunciados equivalentes de la segunda ley. Nosotros usaremos el **enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica,** debido originalmente a William Thomson y más tarde reformulado por Planck:

Es imposible que un sistema realice un proceso cíclico cuyos únicos efectos sean el flujo de calor desde una fuente de calor al sistema, y la realización por el sistema de una cantidad de trabajo equivalente sobre el entorno.

Entendemos por *fuente de calor* o *baño de calor* un cuerpo que está en equilibrio interno a una temperatura constante y que es suficientemente grande como para que el flujo de calor entre él y el sistema no cause un cambio significativo en la temperatura de la fuente.

La segunda ley dice que es imposible construir una máquina cíclica que convierta calor en trabajo con un 100 % de rendimiento (Fig. 3.1). Observemos que su existencia no violaría la primera ley, ya que la energía se conserva al funcionar la máquina.

Igual que la primera ley, la segunda es una generalización de la experiencia. Hay tres clases de evidencias de la segunda ley. La primera es la incapacidad de construir una máquina igual que la mostrada en la Figura 3.1. Si tal máquina fuera posible, se podría utilizar la atmósfera como fuente de calor, y tomar energía continuamente de la atmósfera convirtiéndola por completo en trabajo útil. Estaría bien disponer de dicha máquina, pero nadie ha sido capaz de construirla. Segundo, y más convincente, la segunda ley conduce a muchas conclusiones sobre el equilibrio de los sistemas químicos, dichas conclusiones han sido verificadas. Por ejemplo, veremos que la segunda ley demuestra que la presión de vapor de una sustancia pura varía con la temperatura de acuerdo con $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$, donde ΔH y ΔV son el calor de vaporización y el cambio de volumen en la vaporización; esta ecuación ha sido experimentalmente comprobada.

FIGURA 3.1
Un sistema que viola la segunda ley de la termodinámica.

Tercero, la mecánica estadística justifica la segunda ley como una consecuencia de ciertas suposiciones sobre los niveles de energía moleculares.

La primera ley nos dice que no se puede producir trabajo por una máquina cíclica sin consumir una cantidad equivalente de energía. La segunda nos indica que es imposible disponer de una máquina cíclica que convierta completamente la caótica energía molecular del flujo de calor en el movimiento ordenado del trabajo mecánico. Como alguien con ingenio ha señalado, la primera ley dice que no se puede ganar y la segunda que ni siquiera se puede empatar.

Obsérvese que la segunda ley no prohíbe la conversión completa de calor en trabajo en un proceso *no cíclico*. Así, si calentamos un gas perfecto de manera reversible e isotérmica, éste se expande, y como $\Delta U = 0$, el trabajo realizado por el gas es igual al calor absorbido [Ec. (2.74)]. Tal expansión, sin embargo, no se podría realizar con una máquina operando de modo continuo. El pistón se saldría finalmente del cilindro. Una máquina que opere continuamente debe basarse en un proceso cíclico.

Un enunciado alternativo de la segunda ley es el de Clausius:

Es imposible que un sistema realice un proceso cíclico cuyos únicos efectos sean el flujo de calor hacia el sistema desde una fuente fría y el flujo de una cantidad igual de calor desde el sistema hacia una fuente caliente.

La prueba de la equivalencia de los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck se apunta en el Problema 3.7.

3.2 MÁQUINAS TÉRMICAS

Usaremos la segunda ley para deducir ciertos teoremas sobre el rendimiento de las máquinas térmicas. Los químicos muestran en general poco interés por las máquinas térmicas, pero nuestro estudio es parte de una cadena de razonamientos que conducirá al criterio para determinar la posición del equilibrio químico en un sistema. Además, el rendimiento de las máquinas térmicas está relacionado con una cuestión básica, qué límite existe para convertir calor en trabajo.

Máquinas térmicas. Una **máquina térmica** convierte parte de la energía molecular aleatoria de las moléculas de un flujo calorífico en energía mecánica macroscópica (trabajo). La sustancia de trabajo (por ejemplo, el vapor en una máquina de vapor) se calienta en un cilindro, y al expandirse mueve un pistón, produciendo de esta forma trabajo mecánico. Si la máquina funciona continuamente, la sustancia de trabajo tiene que enfriarse de nuevo hasta recuperar su estado original, y el pistón debe volver a su posición inicial antes de que se pueda calentar la sustancia de trabajo de nuevo y obtener otra expansión que produzca trabajo. Por tanto la sustancia de trabajo sigue un proceso cíclico. Los aspectos esenciales del ciclo son la absorción de calor q_C por la sustancia de trabajo desde un cuerpo caliente (como la caldera), la realización de un trabajo $-w$ por la sustancia de trabajo sobre el entorno, y la transmisión de calor $-q_F$ desde la sustancia de trabajo a un cuerpo frío (como el condensador), que conlleva la vuelta de sustancia de trabajo a su estado inicial y a finalizar el ciclo. El sistema es la sustancia de trabajo.

Por convenio, w es el trabajo realizado *sobre* el sistema. El trabajo producido *por* el sistema es $-w$. Igualmente, q es el calor transferido al sistema, y $-q_F$ es el

calor que fluye del sistema al cuerpo frío en un ciclo. En una maquina térmica, $q_C > 0$, $-w > 0$ y $-q_F > 0$, por lo que $w < 0$ y $q_F < 0$. La cantidad w es negativa para una máquina térmica porque la máquina realiza un trabajo positivo sobre su entorno; q_F es negativo para una máquina térmica porque el calor positivo fluye desde el sistema hasta el cuerpo frío.

Aunque esta discusión es una idealización de cómo funcionan las máquinas térmicas reales, contiene los aspectos esenciales de una máquina real.

El *rendimiento* (o eficiencia) e de una máquina térmica es la fracción de energía suministrada que se transforma en energía resultante útil, es decir, en trabajo. La energía consumida por ciclo es el calor consumido por la máquina q_C. (La fuente de esta energía podría ser la combustión de petróleo o carbón para calentar la caldera.) Por tanto,

$$e = \frac{\text{trabajo producido por ciclo}}{\text{energía consumida por ciclo}} = \frac{-w}{q_C} = \frac{|w|}{q_C} \tag{3.1}$$

En un ciclo, la primera ley nos da $\Delta U = 0 = q + w = q_C + q_F + w$, así que

$$-w = q_C + q_F \tag{3.2}$$

donde las cantidades en (3.2) se refieren a un ciclo. La Ecuación (3.2) puede escribirse como $q_C = -w + (-q_F)$; la energía que entra en un ciclo, q_C, se divide entre el trabajo realizado $-w$ y el calor $-q_F$ transmitido al cuerpo frío. Sustituyendo (3.2) en (3.1), resulta:

$$e = \frac{q_C + q_F}{q_C} = 1 + \frac{q_F}{q_C} \tag{3.3}$$

Puesto que q_F es negativo y q_C es positivo, el rendimiento es menor que 1.

Para simplificar más el análisis, supondremos que q_C es absorbido desde una fuente caliente y que $-q_F$ es transmitido a una fuente fría, siendo las fuentes suficientemente grandes como para que su temperatura no se altere por la interacción con la máquina. La Figura 3.2 es un diagrama esquemático de una máquina térmica.

Como nuestro análisis no requerirá en este punto especificar la escala de temperaturas, en vez de emplear para las temperaturas el símbolo T (lo cual indicaría el uso de la escala de gas ideal; Sección 1.5), usaremos el símbolo τ (tau). Llamaremos τ_C y τ_F a las temperaturas de las fuentes caliente y fría, respectivamente. La escala de τ podría ser la escala del gas ideal, una escala basada en la expansión del mercurio líquido, o cualquier otra. La única restricción que imponemos a la escala es que siempre se cumpla la desigualdad: $\tau_C > \tau_F$. El motivo para dejar la escala de temperaturas sin especificar se aclarará en la Sección 3.6.

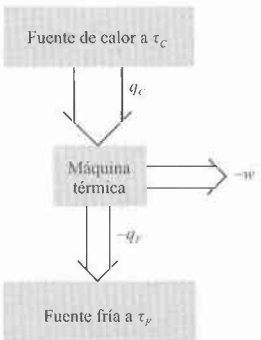


FIGURA 3.2
Una máquina térmica operando entre dos temperaturas. Las cantidades de calor y trabajo son para un ciclo. La anchura de las flechas indica que $q_C = -w - q_F$.

Principio de Carnot. A continuación vamos a usar la segunda ley para probar el principio de Carnot: *Ninguna máquina térmica puede ser más eficiente que una máquina térmica reversible, cuando ambas máquinas trabajan entre el mismo par de temperaturas* τ_C *y* τ_F. De forma equivalente, para una cantidad dada de calor suministrado, la cantidad de trabajo máximo se obtiene con una máquina reversible.

Para probar el principio de Carnot, supondremos que es falso, y veremos que esta hipótesis conduce a la violación de la segunda ley. Consideremos una super-

máquina cuyo rendimiento e_{super} excede al rendimiento e_{rev} de alguna máquina reversible, trabajando ambas entre el mismo par de temperaturas:

$$e_{super} > e_{rev} \tag{3.4}$$

donde, de (3.1),

$$e_{super} = \frac{-w_{super}}{q_{C,super}}; \quad e_{rev} = \frac{-w_{rev}}{q_{C,rev}} \tag{3.5}$$

Hagamos funcionar a la máquina reversible en sentido inverso, realizando un trabajo positivo w_{rev} sobre él; haciendo por tanto que la máquina absorba calor $q_{F\,rev}$ de la fuente fría y transfiera calor $-q_{C,rev}$ a la fuente caliente, siendo estas cantidades para cada ciclo. Por tanto, la máquina funciona como una bomba térmica o refrigerador. Dado que esta máquina es reversible, las magnitudes de los dos calores y del trabajo son las mismas para un ciclo cuando la máquina funciona como máquina térmica o como bomba térmica, excepto que los signos se inviertan. Acoplemos la bomba térmica reversible con la supermáquina de tal forma que los dos sistemas usen el mismo par de fuentes (Fig. 3.3).

Haremos que la supermáquina trabaje de forma que tome calor de la fuente caliente a la misma velocidad que la bomba térmica reversible lo deposita en la misma. Así, supongamos un ciclo donde la supermáquina absorbe de la fuente caliente 1,3 veces más calor que el que la bomba térmica reversible deposita en un ciclo en la misma fuente. La supermáquina completaría 10 ciclos en el tiempo en que la bomba térmica reversible completa 13. Después de 10 ciclos de la supermáquina, ambos dispositivos se encontrarían en sus estados originales, de modo que el dispositivo combinado sería cíclico.

Como la magnitud del intercambio de calor con la fuente caliente es la misma para las dos máquinas, y ya que se supone que la supermáquina es más eficiente que la máquina reversible, la Ecuación (3.5) muestra que la supermáquina producirá más trabajo que el consumido en la bomba térmica reversible. Por tanto, podemos usar *parte* del trabajo mecánico producido por la supermáquina para suministrar *todo* el trabajo necesario para que funcione la bomba térmica reversible y aún obtener trabajo neto de la supermáquina. Este trabajo producido debe (por la primera ley) provenir de algún suministro de energía al sistema de la bomba térmica reversible + la supermáquina. Como no existe absorción o transferencia de calor hacia la fuente caliente, este suministro de energía se debe a una absorción neta de

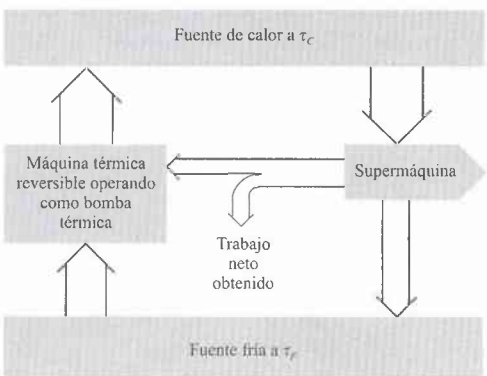


FIGURA 3.3
Bomba térmica reversible acoplada a una supermáquina.

calor desde la fuente fría. El resultado neto es una absorción de calor de la fuente fría y su conversión completa en trabajo mediante un proceso cíclico.

Sin embargo, este proceso cíclico viola la segunda ley de la termodinámica, (Sec. 3.1) y es en consecuencia imposible. Hemos llegado a esta conclusión imposible porque se ha supuesto inicialmente que existe una supermáquina con $e_{\text{super}} > e_{\text{rev}}$. Concluimos por lo tanto que esta suposición es falsa. Hemos probado que

$$e(\text{cualquier máquina}) \leqslant e(\text{máquina reversible}) \tag{3.6}$$

para máquinas térmicas que funcionen entre el mismo par de temperaturas. (Para aumentar el rendimiento de una máquina real, se puede reducir la irreversibilidad mediante, por ejemplo, lubricación para reducir la fricción.)

Consideremos ahora dos máquinas reversibles A y B, que trabajan entre el mismo par de temperaturas y cuyos rendimientos son $e_{\text{rev,A}}$, y $e_{\text{rev,B}}$. Si en el razonamiento anterior reemplazamos la supermáquina por una máquina A trabajando en sentido directo y usamos como bomba térmica una máquina B trabajando a la inversa, el mismo razonamiento que condujo a (3.6) da $e_{\text{rev,A}} \leqslant e_{\text{rev,B}}$. Si ahora intercambiamos A y B de manera que B trabaja en sentido directo y A en sentido inverso, obtendremos por el mismo razonamiento $e_{\text{rev,B}} \leqslant e_{\text{rev,A}}$. Estas dos relaciones sólo pueden satisfacerse si $e_{\text{rev,A}} = e_{\text{rev,B}}$.

Hemos demostrado que (1) todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre el mismo par de temperaturas deben tener el mismo rendimiento e_{rev}, y (2) este rendimiento reversible es el máximo posible para cualquier máquina térmica que opere entre este par de temperaturas; es decir,

$$e_{\text{irrev}} \leqslant e_{\text{rev}} \tag{3.7}$$

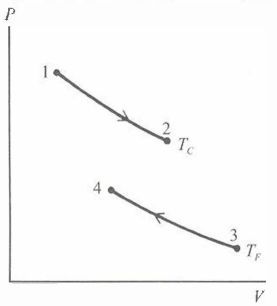
Estas conclusiones son independientes de la naturaleza de la sustancia de trabajo usada en las máquinas y de la clase de trabajo, manteniéndose también para trabajo que no sea del tipo *P-V*. Sólo se ha supuesto la validez de la segunda ley de la termodinámica.

Cálculo de e_{rev}. Como el rendimiento de cualquier máquina reversible trabajando entre las temperaturas τ_C y τ_F es el mismo, el rendimiento e_{rev} depende solamente de τ_C y τ_F:

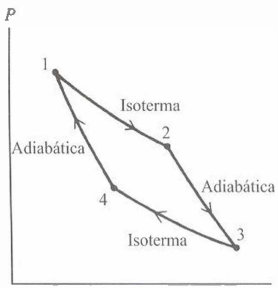
$$e_{\text{rev}} = f(\tau_C, \tau_F) \tag{3.8}$$

La función f depende de la escala de temperaturas utilizada. Vamos a obtener f para la escala de temperaturas del gas ideal, tomando $\tau = T$. Como e_{rev} es independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo, podemos emplear cualquier sustancia de trabajo para obtener f. El tipo de sustancia mejor conocida es el gas ideal, de forma que lo usaremos como sustancia de trabajo.

Estudiemos primero la naturaleza del ciclo utilizado para obtener (3.8). La primera etapa implica una absorción de calor q_C desde una fuente que permanece a T_C. Como estamos considerando una máquina reversible, el gas debe también permanecer a la temperatura T_C a lo largo de la absorción de calor desde la fuente. (El flujo de calor entre dos cuerpos con una diferencia finita de temperatura es un proceso irreversible.) Por tanto, la primera etapa del ciclo es un proceso *isotérmico*. Además, para un proceso isotérmico en un gas perfecto, se verifica $\Delta U = 0$ [Ec. (2.67)]; así, para mantener U constante, el gas debe expandirse y realizar un trabajo sobre el entorno igual al calor absorbido en la primera etapa. La primera



(*a*)



(*b*)

FIGURA 3.4
(*a*) Etapas isotérmicas del ciclo reversible de una máquina térmica. (*b*) El ciclo de Carnot completo. (No a escala.)

etapa del ciclo es, por tanto, una expansión reversible isotérmica, como muestra la línea desde el estado 1 al estado 2 en la Figura 3.4*a*. De forma similar, cuando el gas cede calor a la temperatura T_F, tenemos una compresión isotérmica reversible a T_F. La isoterma T_F yace debajo de la isoterma T_C y es la línea entre el estado 3 y el 4 de la Figura 3.4*a*. Para completar el ciclo necesitamos etapas que conecten los estados 2 y 3 y los estados 4 y 1. Suponemos que sólo se transfiere calor a las temperaturas T_C y T_F. Por tanto, las dos isotermas de la Figura 3.4*a* deben conectarse mediante dos etapas sin transferencia de calor, es decir, por dos **adiabáticas** reversibles.

Este ciclo reversible se denomina **ciclo de Carnot** (Fig. 3.4*b*). La sustancia de trabajo no tiene que ser necesariamente un gas ideal. Un ciclo de Carnot se define como un ciclo *reversible* que consiste en dos etapas isotérmicas a diferentes temperaturas y dos etapas adiabáticas.

Ahora calcularemos el rendimiento del ciclo de Carnot e_{rev} en la escala de temperaturas del gas ideal T. Usaremos un gas ideal como sustancia de trabajo y nos limitaremos al trabajo P-V. Según la primera ley $dU = dq + dw = dq - P\,dV$ en un cambio de volumen reversible. Para un gas ideal, $P = nRT/V$ y $dU = C_V(T)\,dT$. La primera ley toma en este caso la forma para un gas ideal:

$$C_V\,dT = dq - nRT\,dV/V$$

Dividiendo por T e integrando sobre el ciclo de Carnot, se obtiene:

$$\oint C_V(T)\,\frac{dT}{T} = \oint \frac{dq}{T} - nR \oint \frac{dV}{V} \tag{3.9}$$

Cada integral en (3.9) es la suma de cuatro integrales de línea, una para cada paso del ciclo de Carnot de la Figura 3.4*b*. Tenemos

$$\oint C_V(T)\,\frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T}\,dT + \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V(T)}{T}\,dT + \int_{T_3}^{T_4} \frac{C_V(T)}{T}\,dT + \int_{T_4}^{T_1} \frac{C_V(T)}{T}\,dT \tag{3.10}$$

Cada una de las integrales de la Ecuación (3.10) tiene un integrando que es función únicamente de T, y por ello cada una de dichas integrales es una integral definida ordinaria. Usando la identidad $\int_a^b f(T)\,dT + \int_b^c f(T)\,dT = \int_a^c f(T)\,dT$ (Sec. 1.8), se obtiene que la suma de las dos primeras integrales del miembro derecho de la Ecuación 3.10 es $\int_{T_1}^{T_3} (C_V/T)\,dT$ y que la suma de las dos últimas integrales del miembro derecho de la Ecuación 3.10 es $\int_{T_3}^{T_1} (C_V/T)\,dT$. Por tanto, el miembro derecho de la Ecuación 3.10 será $\int_{T_1}^{T_3} (C_V/T)\,dT + \int_{T_3}^{T_1} (C_V/T)\,dT = \int_{T_1}^{T_1} (C_V/T)\,dT = 0$, con lo que la Ecuación 3.10 queda

$$\oint C_V(T)\,\frac{dT}{T} = 0 \tag{3.11}$$

La integral cíclica (3.11) debe anularse porque $[C_V(T)/T]\,dT$ es la diferencial de una función de estado, una función de T cuya derivada es $C_V(T)/T$. (Recuerde la Sección 2.10.) Obsérvese, sin embargo, que la integral de $P\,dV$ no se anula para un ciclo, ya que $P\,dV$ no es la diferencial de una función de estado.

La segunda integral en el miembro de la derecha de (3.9) debe también anularse. Esto es porque dV/V es la diferencial de una función de estado ($\ln V$), y su integral de línea es, en consecuencia, cero para un proceso cíclico.

Por consiguiente, (3.9) se transforma en

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \qquad \text{ciclo de Carnot, gas perfecto} \tag{3.12}$$

Se tiene

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq}{T} + \int_2^3 \frac{dq}{T} + \int_3^4 \frac{dq}{T} + \int_4^1 \frac{dq}{T} \tag{3.13}$$

Como los procesos $2 \rightarrow 3$ y $4 \rightarrow 1$ son adiabáticos con $dq = 0$, la segunda y la cuarta integrales en el miembro de la derecha de (3.13) son cero. Para el proceso isotérmico $1 \rightarrow 2$, tenemos $T = T_C$. Como T es constante y puede sacarse fuera de la integral: $\int_1^2 T^{-1} dq = T_C^{-1} \int_1^2 dq = q_C/T_C$. Análogamente, $\int_3^4 T^{-1} dq = q_F/T_F$. La Ecuación (3.12) se convierte en

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_C}{T_C} + \frac{q_F}{T_F} = 0 \qquad \text{ciclo de Carnot, gas perfecto} \tag{3.14}$$

Ahora hallaremos e_{rev}, el máximo rendimiento posible para convertir calor en trabajo. De las Ecuaciones (3.3) y (3.14) resulta $e = 1 + q_F/q_C$ y $q_F/q_C = -T_F/T_C$. Por tanto,

$$e_{rev} = 1 - \frac{T_F}{T_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C} \qquad \text{ciclo de Carnot} \tag{3.15}$$

Hemos obtenido (3.15) usando un gas ideal como sustancia de trabajo, pero como se ha probado anteriormente que e_{rev} es independiente de la sustancia de trabajo, la Ecuación (3.15) se debe cumplir para cualquier sustancia de trabajo que experimente un ciclo de Carnot. Además, las ecuaciones $e_{rev} = 1 + q_F/q_C$ y $e_{rev} = 1 - T_F/T_C$ son ciertas para cualquier sustancia de trabajo, y tenemos que $q_F/q_C = -T_F/T_C$ o $q_F/T_F + q_C/T_C = 0$ para cualquier sustancia de trabajo. Por tanto,

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_F}{T_F} + \frac{q_C}{T_C} = 0 \qquad \text{ciclo de Carnot} \tag{3.16}$$

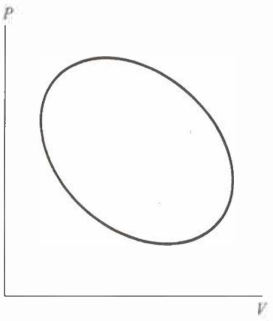
Todo sistema cerrado que experimenta un ciclo de Carnot obedece la Ecuación (3.16). Usaremos (3.16) para obtener la función de estado entropía en la Sección 3.3.

Se puede observar en (3.15) que cuanto más pequeño es T_F y cuanto más grande es T_C, el rendimiento está más próximo a la unidad, lo que representa la conversión completa del calor suministrado en trabajo realizado. Por supuesto, una máquina térmica reversible es una idealización de las máquinas térmicas reales, que siempre funcionan con cierta irreversibilidad. El rendi-

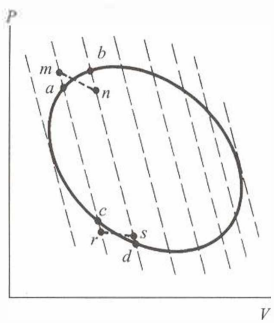
miento (3.15) es un límite superior al rendimiento de las máquinas térmicas reales [Ec. (3.7)].

La mayor parte de nuestra potencia eléctrica se produce por medio de máquinas de vapor (más adecuadamente, turbinas de vapor) que mueven cables conductores a través de campos magnéticos, produciendo de este modo corrientes eléctricas. Una moderna máquina de vapor podría tener la caldera a 550 °C (con una presión correspondiente alta) y el condensador a 40 °C. Si opera mediante un ciclo de Carnot, entonces $e_{rev} = 1 - (313\ K)/(823\ K) = 62\ \%$. El ciclo real de una máquina de vapor no es un ciclo de Carnot debido a la irreversibilidad y a que el calor se transfiere también a temperaturas entre T_C y T_F. Estos factores hacen que el rendimiento real sea menor que el 62 %. Los rendimientos de una planta eléctrica de vapor moderna son típicamente del 40 %. (Como comparación, la máquina de James Watt de los últimos años del siglo XVIII tenía un rendimiento de aproximadamente 15 %). Como fuente fría, en las plantas energéticas se utiliza generalmente el agua de los ríos. Una planta energética de 1000 MW utiliza aproximadamente 2 millones de litros de agua de refrigeración por minuto (Prob. 3.30). Aproximadamente el 10 % del caudal de los ríos de Estados Unidos se utiliza en plantas energéticas como refrigerante. Una planta de cogeneración utiliza parte del calor residual de la generación de electricidad para fines tales como calefacción, aumentando de esta forma el rendimiento global.

El análisis realizado en esta sección se aplica solamente a máquinas térmicas, que son máquinas que transforman calor en trabajo. No todas las máquinas son máquinas térmicas. Por ejemplo, en las máquinas que utilizan una batería para que funcione un motor, la energía de una reacción química se transforma primero en energía eléctrica en la batería y posteriormente en energía mecánica. Por lo tanto, la energía química se transforma en trabajo, y no es una máquina térmica. El cuerpo humano transforma energía química en trabajo, y no es una máquina térmica.



(*a*)



(*b*)

FIGURA 3.5
Un ciclo reversible arbitrario y su relación con ciclos de Carnot.

3.3 ENTROPÍA

En un sistema cerrado que experimenta un ciclo de Carnot, la Ecuación (3.16) muestra que la integral de dq_{rev}/T a lo largo de un ciclo es cero. El subíndice rev nos recuerda la naturaleza reversible del ciclo de Carnot.

Extenderemos ahora este resultado a un ciclo reversible *arbitrario*, eliminando la condición de que el calor se intercambie con el entorno sólo a T_F y T_C. Podremos así concluir que dq_{rev}/T es la diferencial de una función de estado (Sec. 2.10).

La curva de la Figura 3.5*a* representa un proceso cíclico reversible arbitrario. Dibujamos adiabáticas reversibles (representadas por líneas discontinuas) que dividen al ciclo en franjas adyacentes (Fig. 3.5*b*). Considere una de tales franjas, limitada arriba y abajo por las curvas *ab* y *cd*, respectivamente. Dibujamos la isoterma reversible *mn* de tal modo que el área bajo la curva en zigzag *amnb* sea igual al área bajo la curva suave *ab*. Puesto que estas áreas son el trabajo reversible, cambiando de signo el w hecho por el sistema en cada proceso, tenemos $w_{amnb} = w_{ab}$, donde *ab* es el proceso a lo largo de la curva suave y *amnb* es el proceso en zigzag a lo largo de las dos adiabáticas y la isoterma. ΔU es independiente del camino recorrido para ir de *a* a *b*, así que $\Delta U_{amnb} = \Delta U_{ab}$. A partir de $\Delta U = q + w$, se obtiene que $q_{amnb} = q_{ab}$. Como *am* y *nb* son adiabáticas, tenemos $q_{amnb} = q_{mn}$. Por tanto, $q_{mn} = q_{ab}$. De forma análoga, dibujamos la isoterma reversible *rs* tal que $q_{rs} = q_{cd}$. Como *mn* y *rs* son isotermas reversibles y *ns* y *rm* son

adiabáticas reversibles, podríamos usar estas cuatro curvas para llevar a cabo un ciclo de Carnot; la Ecuación (3.16) entonces da $q_{mn}/T_{mn} + q_{sr}/T_{sr} = 0$, y

$$\frac{q_{ab}}{T_{mn}} + \frac{q_{dc}}{T_{sr}} = 0 \tag{3.17}$$

Si hacemos exactamente lo mismo con cada franja de la Figura 3.5*b*, obtendremos una ecuación similar a (3.17) para cada una.

Ahora supongamos el límite trazando las adiabáticas de la Figura 3.5*b* cada vez mas juntas, llegando a dividir el ciclo en un número infinito de franjas de anchura infinitesimal, en cada una de las cuales se dibujan las curvas en zigzag arriba y abajo. Al acercarse la adiabática *bd* a la adiabática *ac*, el punto *b* sobre la curva suave se aproxima al *a*, y en el límite, la temperatura T_b en *b* difiere sólo infinitesimalmente de la de *a*. Sea T_{ab} esta temperatura esencialmente constante. Además, T_{mn} en (3.17) (que está entre T_a y T_b) será prácticamente igual a T_{ab}. Lo mismo ocurre en la parte inferior de la franja. También los calores transferidos son en el límite cantidades infinitesimales. Por tanto, (3.17) se convierte en

$$\frac{dq_{ab}}{T_{ab}} + \frac{dq_{dc}}{T_{dc}} = 0 \tag{3.18}$$

Lo mismo ocurre en cada una de las franjas, y cuando se alcanza el límite se cumplirá una ecuación similar a (3.18) para cada franja infinitesimal. Sumaremos ahora todas las ecuaciones análogas a (3.18) para cada franja. Los términos de la suma son infinitesimales y de la forma dq/T, donde dq es el calor transferido a lo largo de una porción infinitesimal del ciclo reversible arbitrario y T es la temperatura para la cual ocurre esta transferencia de calor. La suma de todos los infinitésimos es una integral de línea a lo largo de un ciclo, y tenemos

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \tag{3.19}$$

El subíndice rev nos recuerda que el ciclo que se considera es reversible. Si fuera irreversible, no lo podríamos relacionar con ciclos de Carnot y (3.19) no se cumpliría. Aparte de la condición de que el ciclo sea reversible, el ciclo en (3.19) es arbitrario, y (3.19) es la generalización buscada de (3.16).

Como la integral de dq_{rev}/T a lo largo de cualquier ciclo reversible es cero, se deduce (Sec. 2.10) que el valor de la integral de línea $\int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$ es independiente del camino entre los estados 1 y 2 y depende sólo de los estados inicial y final. Así, dq_{rev}/T es la *diferencial de una función de estado*. Llamaremos a esta función de estado **entropía** S:

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \qquad \text{sistema cerrado, proceso reversible} \qquad \textbf{(3.20)*}$$

El cambio de entropía entre los estados 1 y 2 es igual a la integral (3.20):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \qquad \text{sistema cerrado, proceso reversible} \qquad \textbf{(3.21)*}$$

En este capítulo hemos tratado exclusivamente sistemas cerrados; q no está definido en un sistema abierto.

Si un sistema va del estado 1 al estado 2 a través de un proceso irreversible, los estados intermedios pueden no ser estados de equilibrio termodinámico, y las entropías, temperaturas, etc., de estos estados intermedios pueden no estar definidas. Sin embargo, al ser S una función de estado, no importa la trayectoria del sistema para ir del estado 1 al estado 2; ΔS será igual para cualquier proceso (reversible o irreversible) que conecte 1 y 2. Pero solamente en un proceso reversible el cambio de entropía vendrá dado por la integral de dq/T. En la siguiente sección veremos cómo se calcula ΔS en un proceso irreversible.

Clausius descubrió la función de estado S en 1854 y la denominó capacidad de transformación (*Verwandlungsinhalt*). Después la renombró como entropía, de la palabra griega *trope* (transformación), ya que S está relacionada con la transformación de calor en trabajo.

La entropía es una función de estado extensiva. Para comprobarlo, imaginemos un sistema en equilibrio dividido en dos partes. Cada parte, por supuesto, está a la misma temperatura T. Supongamos que las partes 1 y 2 reciben, respectivamente, los calores dq_1 y dq_2 en un proceso reversible. De (3.20), se deduce que las variaciones de la entropía en las dos partes son $dS_1 = dq_1/T$ y $dS_2 = dq_2/T$. Pero el cambio de entropía total para todo el sistema será

$$dS = dq/T = (dq_1 + dq_2)/T = dq_1/T + dq_2/T = dS_1 + dS_2 \qquad (3.22)$$

Integrando se obtiene $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$. Por tanto, $S = S_1 + S_2$, y S es extensiva.

Para una sustancia pura, la **entropía molar** es $S_m = S/n$.

Las unidades de S generalmente utilizadas en (3.20) son J/K o cal/K. Las unidades de S_m son J/(mol K) o cal/(mol K).

El camino desde el postulado del segundo principio hasta la existencia de S ha sido largo, así que revisemos la cadena de razonamientos que nos ha llevado hasta la entropía.

1. La experiencia nos enseña que es imposible convertir completamente calor en trabajo en un proceso cíclico. Esta afirmación constituye el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio.
2. Partiendo de 1, probamos que el rendimiento de cualquier máquina térmica que opere mediante un ciclo (reversible) de Carnot es independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo y depende sólo de la temperatura de las fuentes de calor: $e_{rev} = -w/q_C = 1 + q_F/q_C = f(\tau_F, \tau_C)$.
3. Usamos un gas perfecto como sustancia de trabajo en un ciclo de Carnot y la escala de temperaturas del gas ideal para obtener $e_{rev} = 1 - T_F/T_C$. Esta ecuación se cumple, según 2, para cualquier sistema como sustancia de trabajo. Igualando la última expresión con la del párrafo 2, se obtiene $q_F/T_F + q_C/T_C = 0$ para cualquier sistema que experimente un ciclo de Carnot.
4. Se ha demostrado que un ciclo reversible arbitrario puede dividirse en un número infinito de franjas infinitesimales, siendo cada una de ellas un ciclo de Carnot. Por tanto, para cada franja $dq_F/T_F + dq_C/T_C = 0$. Sumando todos los dq/T de cada franja, probamos que $\oint dq_{rev}/T = 0$ para cualquier ciclo reversible que experimente el sistema. De ahí que la integral de dq_{rev}/T sea independiente del camino. Por tanto, dq_{rev}/T es una diferencial de una función de estado, que llamamos entropía S; $dS \equiv dq_{rev}/T$.

No se desanime por la larga deducción de $dS = dq_{rev}/T$ a partir del enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio. No tiene que memorizarlo. Lo importante en este momento es que aprenda a aplicar la relación $dS = dq_{rev}/T$ para calcular ΔS en una serie de procesos. Este es el tema de la próxima sección.

3.4

CÁLCULO DE VARIACIONES DE ENTROPÍA

La variación de entropía al ir del estado 1 al estado 2 viene dada por la Ecuación (3.21): $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dq_{rev}/T$, donde T es la temperatura absoluta. Para un proceso reversible, podemos aplicar (3.21) directamente para calcular ΔS. En un proceso irreversible pr, no podemos integrar dq_{pr}/T para obtener ΔS porque dS es igual a dq/T sólo en procesos reversibles. En un proceso irreversible, dS no es necesariamente igual a dq_{irrev}/T. Sin embargo, S es una función de estado, y por tanto ΔS depende sólo de los estados inicial y final. Podemos, por consiguiente, calcular ΔS para un proceso irreversible entre el estado 1 y el estado 2 ideando un proceso reversible que vaya de 1 a 2. Calculamos entonces ΔS para este proceso reversible de 1 a 2, y esta es la misma que ΔS para el cambio irreversible de 1 a 2 (Fig. 3.6).

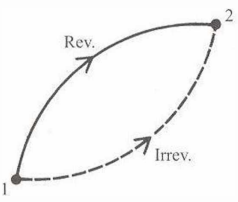


FIGURA 3.6
Caminos reversible e irreversible para ir del estado 1 al estado 2. Como S es una función de estado, ΔS es la misma para cada camino.

En resumen, para calcular ΔS en un proceso cualquiera, hay que (*a*) identificar los estados inicial y final 1 y 2; (*b*) idear un camino *reversible* conveniente de 1 a 2; (*c*) calcular ΔS a partir de $\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T$.

Calcularemos ΔS para algunos procesos típicos. Como anteriormente, observe que *todas las funciones de estado se refieren al sistema*, y ΔS significa ΔS_{sist}. La Ecuación (3.21) proporciona ΔS_{sist} y no incluye cualquier otro cambio que pudiera haber en la entropía del entorno.

1. **Proceso cíclico.** Como S es una función de estado, $\Delta S = 0$ en todo proceso cíclico.
2. **Proceso adiabático reversible.** En este caso, $dq_{rev} = 0$; por tanto,

$$\Delta S = 0 \qquad \text{proceso adiabático reversible} \tag{3.23}$$

   Dos de las cuatro etapas de un ciclo de Carnot son procesos adiabáticos reversibles.
3. **Cambio de fase reversible a T y P constantes.** A T constante, (3.21) da lo siguiente:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} \tag{3.24}$$

   q_{rev} es el calor latente de la transición. Al ser P constante, $q_{rev} = q_p = \Delta H$ [Ec. (2.46)]; por consiguiente,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad \text{cambio de fase reversible a } T \text{ y } P \text{ constante} \tag{3.25}$$

   Como $\Delta H/T = q_p$ es positivo para la fusión de los sólidos y la vaporización de los líquidos, ΔS es positivo en dichos procesos.

EJEMPLO 3.1

ΔS para un cambio de fase

Halle ΔS para la fusión de 5,0 g de hielo (calor de fusión = 79,7 cal/g) a 0 °C y 1 atm. Calcule ΔS para el proceso inverso.

La fusión es reversible, y de la Ecuación (3.25) se obtiene

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{(79{,}7 \text{ cal/g})(5{,}0 \text{ g})}{273 \text{ K}} = 1{,}46 \text{ cal/K} = 6{,}1 \text{ J/K} \qquad (3.26)$$

Cuando se congelan 5,0 g de agua líquida a 0 °C y 1 atm, q_{rev} es negativo y $\Delta S = -6{,}1$ J/K.

EJERCICIO. El calor de vaporización del agua a 100 °C es 40,66 kJ/mol. Encuentre ΔS cuando 5,00 g de vapor de agua condensan a 100 °C y 1 atm. (*Respuesta*: −30,2 J/K.)

4. **Proceso isotérmico reversible.** T es constante y $\Delta S = \int_1^2 T^{-1}\, dq_{rev} = T^{-1} \int_1^2 dq_{rev} = = q_{rev}/T$. Por tanto,

$$\Delta S = q_{rev}/T \qquad \text{proceso isotérmico reversible} \qquad (3.27)$$

Los ejemplos incluyen un cambio de fase reversible (caso 3 en esta lista) y dos de las cuatro etapas del ciclo de Carnot.

5. **Cambio de estado reversible de un gas ideal.** De la primera ley y la Sección 2.8, tenemos para un proceso reversible en un gas perfecto:

$$dq_{rev} = dU - dw_{rev} = C_V dT + P\, dV = C_V dT + nRT\, dV/V \qquad (3.28)$$

$$dS = dq_{rev}/T = C_V dT/T + nR\, dV/V$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_V(T)\frac{dT}{T} + nR\int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T}\, dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{gas ideal} \qquad (3.29)$$

Si $T_2 > T_1$, la primera integral es positiva, de modo que si se aumenta la temperatura de un gas ideal, aumenta su entropía. Si $V_2 > V_1$, el segundo término es positivo, por lo que el aumento de volumen de un gas ideal aumenta su entropía. Si el cambio de temperatura no es muy grande, puede ser una buena aproximación tomar C_V como constante, en cuyo caso $\Delta S \approx$ $\approx C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln (V_2/V_1)$. Un error cometido a veces por los estudiantes al usar (3.29) es escribir $\ln (V_2/V_1) = \ln (P_1/P_2)$, olvidando que T está cambiando. La expresión correcta es $\ln (V_2/V_1) = \ln (P_1T_2/P_2T_1)$.

6. **Cambio de estado irreversible de un gas ideal.** Supongamos que n moles de un gas ideal a P_1, V_1 y T_1 pasan irreversiblemente al estado a P_2, V_2 y T_2. Podemos fácilmente diseñar un proceso reversible para llevar a cabo el mismo cambio de estado. Por ejemplo, (*a*) sumergimos el gas (encerrado en un cilindro con un pistón sin fricción) en un baño grande a temperatura constante

T_1 y variamos la presión sobre el pistón infinitamente despacio hasta que el gas alcance el volumen V_2; (*b*) luego se retira el gas del baño manteniendo el volumen V_2 constante, y calentamos o enfriamos reversiblemente hasta que alcance la temperatura T_2. Como S es una función de estado, ΔS para este cambio reversible del estado 1 al estado 2 es la misma que ΔS para el cambio irreversible del estado 1 al estado 2, aunque q no es necesariamente igual para los dos procesos. Por tanto, la Ecuación (3.29) proporciona ΔS para un cambio irreversible. Obsérvese que el valor del miembro de la derecha de (3.29) depende sólo de T_2, V_2, y de T_1, V_1, las funciones de estado de los estados inicial y final.

EJEMPLO 3.2

ΔS para la expansión en el vacío

Suponga que n moles de un gas perfecto sufren una expansión libre adiabática en el vacío (experimento de Joule). (*a*) Exprese ΔS en función de las temperaturas y volúmenes iniciales y finales. (*b*) Calcule ΔS_m si $V_2 = 2V_1$.

(*a*) El estado inicial es T_1, V_1, y el estado final es T_1, V_2, donde $V_2 > V_1$. T es constante porque $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$ es cero para un gas ideal. Aunque el proceso es adiabático ($q = 0$), ΔS no es cero porque el proceso es irreversible. De la Ecuación (3.29) se obtiene $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$, puesto que la integral sobre la temperatura en (3.29) es cero cuando $T_2 = T_1$. (*b*) Si el recipiente original y el recipiente vacío son de volúmenes iguales, entonces $V_2 = 2V_1$ y $\Delta S = nR \ln 2$. Tenemos

$$\Delta S/n = \Delta S_m = R \ln 2 = [8{,}314 \text{ J/(mol K)}](0{,}693) = 5{,}76 \text{ J/(mol K)}$$

EJERCICIO. Encuentre ΔS cuando 24 mg de $N_2(g)$ a 89 torr y 22 °C se expanden adiabáticamente en el vacío hasta una presión final de 34 torr. Suponga un comportamiento de gas perfecto. (*Respuesta*: 6,9 mJ/K.)

7. **Calentamiento a presión constante.** Supongamos primero que el calentamiento se lleva a cabo de forma *reversible*. A presión constante (y sin que ocurra un cambio de fase), $dq_{rev} = dq_P = C_P\,dT$ [Ec. (2.51)]. La relación $\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T$ [Ec. (3.21)] se transforma en

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\,dT \qquad P \text{ constante; sin cambio de fase} \qquad (3.30)$$

Si C_P es esencialmente constante en el intervalo de temperaturas, entonces $\Delta S = C_P \ln(T_2/T_1)$.

EJEMPLO 3.3

ΔS para un calentamiento a P constante

La capacidad calorífica específica c_P del agua es prácticamente constante a 1,00 cal/(g °C) en el intervalo de 25 °C a 75 °C a 1 atm (Fig. 2.15). (*a*) Calcule ΔS para el calentamiento reversible de 100 g de agua desde 25 °C

hasta 50 °C a 1 atm. (*b*) Sin realizar el cálculo, indique si ΔS para el calentamiento de 100 g de agua de 50 °C a 75 °C a 1 atm será mayor, igual o menor que ΔS para el calentamiento de 25 °C a 50 °C.

(*a*) La capacidad calorífica del sistema es $C_P = mc_P$ = (100 g)[1,00 cal/(g °C)] = 100 cal/K. (Un cambio de temperatura de un grado celsius es igual al de un grado kelvin.) Para el proceso de calentamiento, (3.30) con C_P constante da

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\, dT = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$= (100 \text{ cal/K}) \ln \frac{323 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 8{,}06 \text{ cal/K} = 33{,}7 \text{ J/K}$$

(*b*) Como C_P es constante, el calor reversible para cada uno de los procesos con ΔT = 25 °C es el mismo. Para el cambio de 50 °C a 75 °C, cada elemento infinitesimal de calor dq_{rev} fluye de mayor a menor temperatura que para el cambio de 25 °C a 50 °C. Debido al factor $1/T$ en $dS = dq_{\text{rev}}/T$, cada dq_{rev} produce un aumento menor en la entropía para el proceso a mayores temperaturas, y ΔS es menor para el calentamiento de 50 °C a 75 °C. Cuanto mayor sea la temperatura, menor es la variación de entropía producida por una cantidad dada de calor reversible.

EJERCICIO. Calcule ΔS cuando 100 g de agua se calientan reversiblemente de 50 °C a 75 °C a 1 atm. (*Respuesta*: 31,2 mJ/K.)

Ahora suponga que calentamos el agua *irreversiblemente* desde 25 °C hasta 50 °C a 1 atm (digamos mediante la llama de un mechero bunsen). Los estados inicial y final son los mismos que en el calentamiento reversible; por tanto, la integral del miembro de la derecha de (3.30) proporciona ΔS para el calentamiento irreversible. Obsérvese que ΔS en (3.30) depende sólo de T_1, T_2 y el valor de P (ya que C_P dependerá algo de P); es decir, ΔS depende sólo de los estados inicial y final. Así, ΔS para calentar 100 g de agua de 25 °C a 50 °C a 1 atm es 33,7 J/K, sea el calentamiento reversible o irreversible. Para el calentamiento irreversible con un mechero bunsen, las partes del sistema más cerca del mechero estarán a temperaturas más altas que las partes más lejos del mechero, y no se podrá asignar una única T al sistema durante el calentamiento. A pesar de ello, podemos imaginar un calentamiento reversible y aplicar (3.30) para calcular ΔS, con la condición de que los estados inicial y final sean estados de equilibrio. De igual modo, si llevamos a cabo el cambio de estado mediante una agitación a presión constante, como hizo Joule, en vez de calentando, podemos todavía usar (3.30).

Para calentar un sistema reversiblemente, le rodeamos con un baño grande a temperatura constante que esté a la misma temperatura que el sistema, y calentamos el baño de forma infinitamente lenta. Como la temperatura del sistema y la del entorno difieren sólo infinitesimalmente durante el proceso, éste es reversible.

8. **Cambio general de estado de (P_1, T_1) a (P_2, T_2).** En el párrafo 7 hemos considerado ΔS para un cambio de temperatura a presión constante. En este

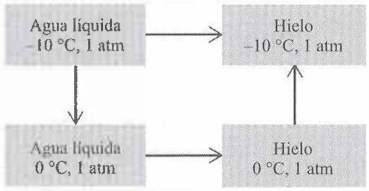


FIGURA 3.7
Caminos reversible e irreversible desde el agua líquida al hielo a −10 °C y 1 atm.

caso también necesitamos saber cómo varía S con la presión. Esto se tratará en la Sección 4.6.

9. **Cambio de fase irreversible.** Considere la transformación de 1 mol de agua líquida superenfriada a −10 °C y 1 atm a 1 mol de hielo a −10 °C y 1 atm. Esta transformación es irreversible. Los estados intermedios consisten en mezclas de agua y hielo a −10 °C, que no son estados de equilibrio. Además, retirar una cantidad infinitesimal de calor del hielo a −10 °C no hace que parte del hielo vuelva a agua superenfriada a −10 °C. Para calcular ΔS, usaremos el siguiente camino reversible. Primero calentamos reversiblemente el líquido superenfriado hasta 0 °C y 1 atm (párrafo 7). Luego congelamos reversiblemente el líquido a 0 °C y 1 atm (párrafo 3). Finalmente, enfriamos el hielo reversiblemente hasta −10 °C y 1 atm (párrafo 7). ΔS para la transformación irreversible a −10 °C es igual a la suma de las variaciones de entropía de las tres etapas reversibles, puesto que el proceso reversible y el irreversible conectan los mismos dos estados. La Figura 3.7 muestra los dos caminos. El cálculo numérico se deja al lector como ejercicio (Prob. 3.15).

10. **Mezcla de gases ideales inertes diferentes a P y T constantes.** Supongamos que se mezclan n_a y n_b moles de los gases perfectos inertes a y b, que se encuentran inicialmente a la misma presión P y temperatura T (Fig. 3.8). «Gas inerte» significa que no ocurre reacción química durante la mezcla. Como los gases son perfectos, no hay interacciones intermoleculares ni antes ni después de que se retire la pared que separa los dos gases. Por tanto, la energía interna total y la temperatura no varían al producirse la mezcla.

El proceso de mezcla es irreversible. Para calcular ΔS debemos idear un camino que efectúe este cambio reversiblemente. Esto puede hacerse en dos etapas. En la etapa 1 se pone cada gas en un baño a temperatura constante y se expande reversible e isotérmicamente hasta que cada gas por separado ocupe un volumen igual al volumen final V. Esta etapa no es adiabática, pues el calor fluye hacia el gas para compensar el trabajo que realiza cada gas. Como S es extensiva, ΔS de la etapa 1 es la suma de ΔS para cada gas, y de (3.29) se obtiene

$$\Delta S_1 = \Delta S_a + \Delta S_b = n_a R \ln (V/V_a) + n_b R \ln (V/V_b) \qquad (3.31)$$

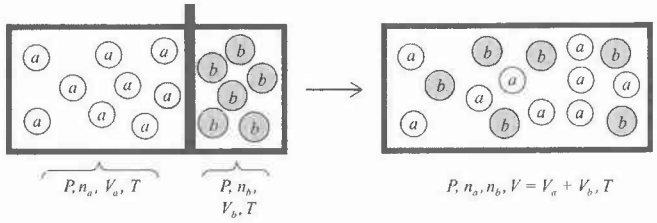


FIGURA 3.8
Mezcla de gases ideales a T y P constantes.

La etapa 2 consiste en mezclar reversible e isotémicamente los gases expandidos. Esto puede conseguirse como sigue. Supongamos que pueden obtenerse dos membranas *semipermeables*, cada una de las cuales es permeable a uno de los gases exclusivamente. Por ejemplo, el paladio caliente es permeable al hidrógeno, pero no al oxígeno o al nitrógeno. Se colocan los gases sin mezclar como se indica en la Figura 3.9*a*. Se supone que no existe fricción. Se mueven las dos membranas acopladas muy lentamente hacia la izquierda. La Figura 3.9*b* muestra un estado intermedio del sistema.

En este proceso de mezcla existe un equilibrio de membrana debido a que las membranas se mueven lentamente, lo que significa que las presiones parciales del gas a a cada lado de la membrana permeable a este gas son iguales, y lo mismo ocurre para el gas b. La presión del gas en la región I de la Figura 3.9*b* es P_a y en la región III es P_b. Debido al equilibrio de membrana para cada una de las membranas semipermeables, la presión parcial del gas a en la región II es P_a y la del gas b en la región II es P_b. La presión total en la región II es por lo tanto $P_a + P_b$. La fuerza total hacia la derecha sobre las dos membranas móviles acopladas se debe a la presión del gas en las regiones I y III y es igual a $(P_a + P_b)A$, donde A es el área de cada membrana. La fuerza total hacia la izquierda sobre las membranas se debe a la presión del gas en la región II y es igual a $(P_a + P_b)A$. Las dos fuerzas son iguales. Por lo tanto, cualquier estado intermedio es un estado de equilibrio, y sólo se requiere una fuerza infinitesimal para mover las membranas. La etapa 2 es reversible, ya que los estados intermedios son estados de equilibrio y sólo se ejercen fuerzas infinitesimales. El estado final (Fig. 3.9*c*) es la mezcla buscada.

La energía interna de un gas ideal depende sólo de T. Como en la etapa 2 T es constante, $\Delta U = 0$ en la etapa 2. Además, como sólo se ejerce una fuerza infinitesimal sobre las membranas, $w = 0$ en la etapa 2. Por todo lo anterior, en la etapa 2, $q = \Delta U - w = 0$. La etapa 2 es una etapa adiabática además de reversible. Por tanto la Ecuación (3.23) proporciona $\Delta S_2 = 0$ para la mezcla reversible de dos gases ideales.

En la mezcla irreversible de la Figura 3.8, tenemos $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$; así que

$$\Delta S = n_a R \ln (V/V_a) + n_b R \ln (V/V_b) \tag{3.32}$$

A partir de la ley de los gases ideales $PV = nRT$ se obtiene $V = (n_a + n_b)RT/P$ y $V_a = n_a RT/P$, así que $V/V_a = (n_a + n_b)/n_a = 1/x_a$. De forma similar, $V/V_b = 1/x_b$. Sustituyendo estos resultados en (3.32) y usando $\ln (1/x_a) = \ln 1 - \ln x_a = -\ln x_a$, se llega a la ecuación

$$\Delta S_{\text{mez}} = -n_a R \ln x_a - n_b R \ln x_b \qquad \text{gas ideal, } P \text{ y } T \text{ constantes} \tag{3.33}$$

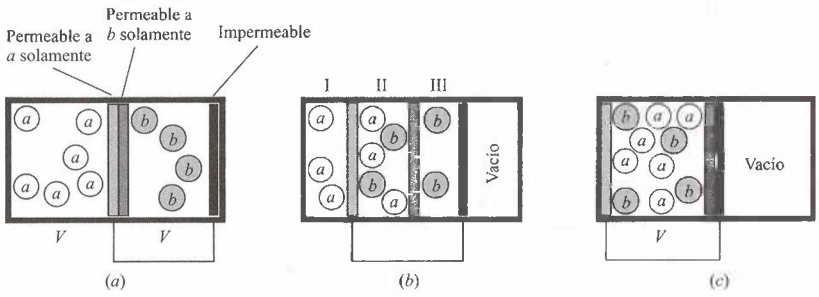


FIGURA 3.9
Mezcla isotérmica reversible de gases ideales. El sistema se encuentra en un baño a temperatura constante (no representado).

donde el subíndice mez significa mezcla y x_a y x_b son las fracciones molares de los gases en la mezcla. Obsérvese que $\Delta_{mez}S$ es positivo para gases perfectos.

El término «entropía de mezcla» para $\Delta_{mez}S$ en (3.33) puede llevar a confusión, ya que el incremento de entropía se debe enteramente al cambio de volumen de cada gas (etapa 1) y es cero para la mezcla reversible (etapa 2). Como ΔS es cero en la etapa 2, la entropía de mezcla en la Figura 3.9*c* es igual a la entropía del sistema en la Figura 3.9*a*. En otras palabras, *la entropía de una mezcla de gases perfectos es igual a la suma de las entropías que cada gas puro tendría si ocupara el volumen de la mezcla a la temperatura de la mezcla.*

La Ecuación (3.33) se aplica sólo cuando *a* y *b* son gases diferentes. Si fueran idénticos, la «mezcla» a T y P constantes corresponde a un cambio de estado nulo y $\Delta S = 0$.

Los ejemplos precedentes muestran que los siguientes procesos aumentan la entropía de una sustancia: calentamiento, fusión de un sólido, vaporización de un sólido o un líquido, aumento del volumen de un gas (incluido el caso de la mezcla de gases).

Resumen. Para calcular $\Delta S \equiv S_2 - S_1$, ideamos un camino reversible del estado 1 al estado 2 y usamos $\Delta S = \int_1^2 (1/T)\, dq_{rev}$. Si T es constante, entonces $\Delta S = q_{rev}/T$. Si T no es constante, usamos una expresión de dq_{rev} para obtener la integral; por ejemplo $dq_{rev} = C_P\, dT$ para un proceso a presión constante, o $dq_{rev} = dU - dw_{rev} = = C_V\, dT + (nRT/V)\, dV$ para un gas ideal.

3.5 ENTROPÍA, REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

En la Sección 3.4 hemos calculado ΔS del *sistema* para varios procesos. En esta sección estudiaremos el cambio total de entropía que ocurre en un proceso; es decir, examinaremos la suma de las variaciones de entropía en el sistema y en el entorno: $\Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$. Llamaremos a esta suma variación de entropía del universo:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent} \qquad \textbf{(3.34)*}$$

donde el subíndice univ indica universo. Aquí universo se refiere al sistema más las partes del entorno que pueden interaccionar con el sistema. En la Sección 3.8 se analizará si las conclusiones de esta sección respecto a ΔS_{univ} pueden aplicarse al universo entero en un sentido cósmico. Trataremos por separado los ΔS_{univ} para procesos reversibles e irreversibles.

Procesos reversibles. En un proceso reversible, cualquier flujo de calor entre el sistema y el entorno ocurre a través de una diferencia de temperatura infinitesimal; si ésta fuera finita, el flujo sería irreversible. Sea dq_{rev} el flujo de calor del entorno hacia el sistema durante una parte infinitesimal del proceso reversible. El correspondiente flujo hacia el entorno es $-dq_{rev}$. Tenemos

$$dS_{univ} = dS_{sist} + dS_{ent} = \frac{dq_{rev}}{T_{sist}} + \frac{-dq_{rev}}{T_{ent}} = \frac{dq_{rev}}{T_{sist}} - \frac{dq_{rev}}{T_{sist}} = 0$$

e integrando,

$$\Delta S_{univ} = 0 \qquad \text{proceso reversible} \qquad (3.35)$$

Es decir, aunque S_{sist} y S_{ent} pueden variar en un proceso reversible, $\Delta S_{sist} + \Delta S_{ent} = \Delta S_{univ}$ *permanece constante en un proceso reversible.*

Procesos irreversibles. Consideremos primero el caso especial de un proceso *adiabático* irreversible en un sistema cerrado. Este caso especial nos llevará al resultado general buscado. Supongamos que el sistema va del estado 1 al estado 2 a través de un proceso adiabático irreversible. La línea discontinua de puntas de flecha de 1 a 2 en la Figura 3.10 representa la irreversibilidad y el hecho de que un proceso irreversible no puede en general dibujarse en un diagrama P-V, puesto que implica, por lo general, estados de no equilibrio.

Para evaluar $S_2 - S_1 = \Delta S_{sist}$, se pueden conectar los estados 1 y 2 por medio del siguiente camino reversible. Desde el estado 2 se efectúa un trabajo reversible y adiabático sobre el sistema para aumentar su temperatura hasta T_{bc}, la temperatura de cierto baño caliente. Esto lleva al sistema al estado 3. Según la Ecuación (3.23), ΔS es cero en un proceso adiabático reversible. Por tanto $S_3 = S_2$. (Como siempre, las funciones de estado se refieren al sistema, a menos que se especifique lo contrario. Así, S_3 y S_2 son las entropías del sistema correspondientes a los estados 3 y 2.) Después se añade o se retira de forma isotérmica y reversible a temperatura T_{bc} una cantidad de calor $q_{3\to4}$ suficiente para que la entropía del sistema sea igual a S_1. Esto lleva al sistema al estado 4 con $S_4 = S_1$. ($q_{3\to4}$ es positivo si el calor fluye hacia el sistema desde el baño durante el proceso $3 \to 4$ y negativo si el calor fluye del sistema hacia el baño en el proceso $3 \to 4$.) Tenemos

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T_{bc}} \int_3^4 dq_{rev} = \frac{q_{3\to4}}{T_{bc}}$$

Como los estados 4 y 1 tienen la misma entropía, se encuentran sobre una línea de S constante, una *isoentrópica*. ¿Qué es una isoentrópica? En una isoentrópica, $dS = 0 = dq_{rev}/T$, lo que implica $dq_{rev} = 0$; una isoentrópica es una adiabática reversible. Así, al ir de 4 a 1, se lleva a cabo un proceso adiabático reversible (con el sistema realizando trabajo sobre el entorno). Como S es una función de estado, para el ciclo $1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$ tenemos

$$0 = \oint dS_{sist} = (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + (S_4 - S_3) + (S_1 - S_4)$$

$$\oint dS_{sist} = (S_2 - S_1) + 0 + \frac{q_{3\to4}}{T_{bc}} + 0 = 0$$

$$(S_2 - S_1) = \frac{-q_{3\to4}}{T_{bc}}$$

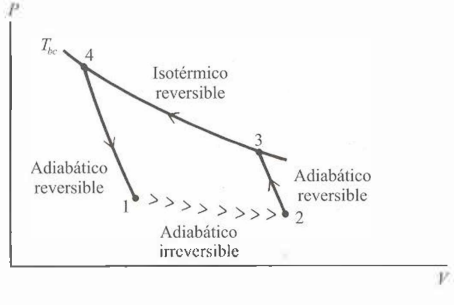


FIGURA 3.10
Caminos reversible e irreversible entre los estados 1 y 2.

El signo de $S_2 - S_1$ viene por tanto determinado por el signo de $-q_{3\to4}$. Para el ciclo tenemos

$$\oint dU = 0 = \oint (dq + dw) = q_{3\to4} + w$$

El trabajo efectuado sobre el sistema en un ciclo es $w = -q_{3\to4}$. El trabajo hecho por el sistema sobre el entorno es $-w = q_{3\to4}$. Suponga que $q_{3\to4}$ fuera positivo. Entonces el trabajo $-w$ sobre los alrededores sería positivo, y tendríamos un ciclo ($1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$) cuyo único efecto sería la extracción de calor $q_{3\to4}$ de un baño caliente y su completa conversión en trabajo $-w = q_{3\to4} > 0$. Tal ciclo es imposible, ya que viola el segundo principio. Por tanto, $q_{3\to4}$ no puede ser positivo: $q_{3\to4} \leqslant 0$. Por consiguiente,

$$S_2 - S_1 = -q_{3\to4}/T_{bc} \geqslant 0 \tag{3.36}$$

Ahora mostraremos que el caso $S_2 - S_1 = 0$ puede desecharse. Para hacerlo vamos a considerar la naturaleza de los procesos reversibles e irreversibles. En un proceso reversible, se puede invertir el sentido del proceso mediante cambios infinitesimales. Cuando el proceso se invierte, tanto el sistema como el entorno recuperan su estado inicial; es decir, el universo vuelve a su estado original. En un proceso irreversible, el universo no puede volver a su estado original. Ahora supongamos que $S_2 - S_1 = 0$. En este caso $q_{3\to4}$, que es igual a $-T_{bc}(S_2 - S_1)$, sería cero. También w, que es igual a $-q_{3\to4}$, sería cero. (Los puntos 3 y 4 coincidirían.) Después de un proceso irreversible $1 \to 2$, el camino $2 \to 3 \to 4 \to 1$ devuelve el sistema al estado 1. Además, como $q = 0 = w$ en el ciclo $1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$, este ciclo no tendría efecto neto sobre el entorno, y al final del ciclo el entorno volvería a su estado original. Así seríamos capaces de devolver al universo (sistema + entorno) a su estado original. Pero, por hipótesis, el proceso $1 \to 2$ es irreversible, por lo que el universo no puede volver a su estado original después de haberse realizado este proceso, así que $S_2 - S_1$ no puede ser cero. Esto implica que $S_2 - S_1$ en (3.36) debe ser siempre positiva.

Hemos probado que la *entropía de un sistema cerrado debe aumentar en un proceso adiabático irreversible*:

$$\Delta S_{\text{sist}} > 0 \qquad \text{proceso adiabático irreversible, sistema cerrado} \tag{3.37}$$

Este resultado presenta un importante caso particular. Un sistema aislado es necesariamente cerrado, y cualquier proceso en un sistema aislado debe ser adiabático (ya que no puede fluir calor entre el sistema y los alrededores). Por tanto, se puede aplicar (3.37), es decir, *la entropía de un sistema aislado debe aumentar en todo proceso irreversible*:

$$\Delta S_{\text{sist}} > 0 \qquad \text{proceso irreversible, sistema aislado} \tag{3.38}$$

Ahora consideremos $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$ en un proceso irreversible. Puesto que queremos examinar el efecto sobre S_{univ} de, exclusivamente, la interacción entre el sistema y su entorno, debemos considerar que durante el proceso irreversible el entorno interacciona con el sistema solamente y no con ninguna otra parte del mundo. Así, durante la duración del proceso irreversible, podemos tomar el sistema más el entorno (sist + ent) como un sistema aislado. La Ecuación (3.38)

proporciona entonces $\Delta S_{\text{sist+ent}} \equiv \Delta S_{\text{univ}} > 0$ para un proceso irreversible. Hemos mostrado que S_{univ} *aumenta en un proceso irreversible:*

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0 \qquad \text{proceso irreversible} \tag{3.39}$$

donde ΔS_{univ} es la suma de las variaciones de entropía en el sistema y su entorno.

Previamente mostramos que $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ en un proceso reversible. Por tanto,

$$\Delta S_{\text{univ}} \geqslant 0 \tag{3.40}*$$

dependiendo de la naturaleza reversible o irreversible del proceso. La energía no puede crearse ni destruirse. La entropía se puede crear, pero no destruir.

La afirmación de que

dq_{rev}/T es la diferencial de una función de estado S que cumple $\Delta S_{\text{univ}} \geqslant 0$ en cualquier proceso

puede tomarse como una tercera formulación de la segunda ley de la termodinámica equivalente a los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius (Prob. 3.24).

Hemos mostrado (por deducción a partir del enunciado de la segunda ley de Kelvin-Planck) que S_{univ} *aumenta en un proceso irreversible y permanece constante en uno reversible.* Un proceso reversible es una idealización que generalmente no puede ser realizada en procesos reales. Virtualmente todos los procesos reales son irreversibles a causa de fenómenos tales como la fricción, la ausencia de un equilibrio térmico preciso, turbulencia y mezcla irreversible; véase *Zemansky y Dittman,* cap. 7, para encontrar una completa discusión al respecto. Puesto que virtualmente todos los procesos reales son irreversibles, podemos deducir de la segunda ley que S_{univ} aumenta de forma continua en el transcurso del tiempo. Esta afirmación se tratará con más detalle en la Sección 3.8.

Entropía y equilibrio. La Ecuación (3.38) muestra que ΔS es positivo en cualquier proceso irreversible en un sistema aislado. Como todos los procesos reales son irreversibles, la entropía de un sistema aislado aumenta siempre que en él ocurra algún proceso. Los procesos irreversibles (mezclas, reacciones químicas, flujo de calor de cuerpos calientes a cuerpos fríos, etc.), acompañados por el correspondiente aumento de S, ocurrirán en el sistema aislado hasta que S alcance el máximo valor compatible con las condiciones impuestas al sistema. Por ejemplo, el Problema 3.20 muestra que el flujo de calor de un cuerpo caliente a otro frío viene acompañado por un aumento de entropía. Así, si dos partes de un sistema aislado están a diferentes temperaturas, el calor fluirá de la parte caliente a la parte fría hasta que las temperaturas de ambas partes se igualen, y esta igualación de temperaturas maximiza la entropía del sistema. Cuando la entropía del sistema aislado llega a su valor máximo, los procesos que ocurren a nivel macroscópico se detienen, porque a partir de este punto cualquier proceso sólo podría disminuir S, lo cual violaría el segundo principio. Por definición, un sistema aislado alcanza el equilibrio cuando los procesos se detienen. En consecuencia (Fig. 3.11):

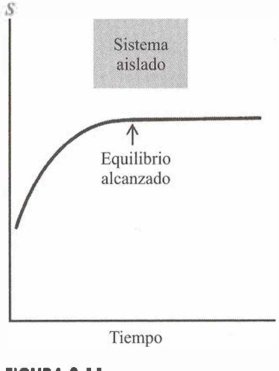


FIGURA 3.11
La entropía de un sistema aislado es máxima en el equilibrio.

El equilibrio termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando la entropía del sistema es máxima.

El equilibrio termodinámico en sistemas no aislados se analizará en el Capítulo 4.

La termodinámica no dice nada sobre la *rapidez* con la que se llega al equilibrio. Una mezcla aislada de H_2 y O_2 a temperatura ambiente no reacciona sin la presencia de un catalizador. Sin embargo, el sistema no se encuentra en un estado de verdadero equilibrio termodinámico. Cuando se introduce un catalizador, los gases reaccionan para producir H_2O con un aumento de entropía. De igual modo, el diamante es termodinámicamente inestable con respecto a su conversión en grafito a temperatura ambiente, pero la velocidad de conversión es cero, así que nadie debe preocuparse por perder el diamante de su anillo de prometida por este motivo. («Un diamante es para siempre».) Puede incluso decirse que el hidrógeno puro es en cierto sentido termodinámicamente inestable a temperatura ambiente, ya que la fusión de los núcleos de hidrógeno para dar núcleos de helio viene acompañada por un aumento de S_{univ}. Por supuesto, la velocidad de la fusión nuclear es cero a temperatura ambiente, y podemos ignorar por completo la posibilidad de este proceso.

3.6 LA ESCALA TERMODINÁMICA DE TEMPERATURAS

Para desarrollar la termodinámica hemos usado hasta el momento la escala de temperaturas del gas ideal que está basada en las propiedades de un tipo particular de sustancias, los gases ideales. Las funciones de estado *P, V, U y H* no se definen en términos de un tipo particular de sustancia, por lo que parece deseable que una propiedad fundamental como la temperatura se defina de una forma más general, sin recurrir a los gases ideales. Lord Kelvin señaló que la segunda ley de la termodinámica puede utilizarse para definir una *escala termodinámica de temperaturas* que sea independiente de las propiedades de cualquier tipo de sustancia.

Hemos mostrado en la Sección 3.2 que en un ciclo de Carnot entre las temperaturas τ_F y τ_C, el rendimiento e_{rev} es independiente de la naturaleza del sistema (la sustancia de trabajo) y depende sólo de las temperaturas: $e_{rev} = 1 + q_F/q_C = f(\tau_F, \tau_C)$, donde τ es una escala de temperaturas arbitraria. En consecuencia, la relación $-q_F/q_C$ (que es igual a $1 - e_{rev}$) es independiente de la naturaleza del sistema que experimenta el ciclo de Carnot. Tenemos

$$-q_F/q_C = 1 - f(\tau_F, \tau_C) \equiv g(\tau_F, \tau_C) \tag{3.41}$$

donde la función g (definida como $1 - f$) depende de la escala de temperatura elegida, pero es independiente de la naturaleza del sistema. Usaremos la ecuación $-q_F/q_C = g(\tau_F, \tau_C)$ para definir la escala termodinámica de temperaturas.

Antes de hacerlo, examinemos las condiciones que debe satisfacer la función g. Considerando dos máquinas de Carnot que trabajen con una fuente común, se puede demostrar que el principio de Carnot (3.6) (que es una consecuencia de la segunda ley) requiere que la función g tenga la forma

$$g(\tau_F, \tau_C) = \phi(\tau_F)/\phi(\tau_C) \tag{3.42}$$

donde ϕ (fi) es cierta función. La demostración de (3.42) se resume en el Problema 3.26. La Ecuación (3.41) se transforma en

$$-q_F/q_C = \phi(\tau_F)/\phi(\tau_C) \tag{3.43}$$

Por conveniencia, impondremos también que la escala de temperaturas sea tal que la temperatura de la fuente caliente sea siempre numéricamente superior a la temperatura de la fuente más fría.

En el marco de las dos condiciones anteriores, somos libres de elegir una escala definida en función del cociente $-q_F/q_C$. La elección más simple para la función ϕ en (3.43) es «tomar la primera potencia». Esta elección proporciona *la escala termodinámica de temperaturas* Θ (theta mayúscula). Las relaciones de dos temperaturas en esta escala se definen como

$$\frac{\Theta_F}{\Theta_C} \equiv \frac{-q_F}{q_C} \tag{3.44}$$

La Ecuación (3.44) fija sólo el cociente de temperatura Θ_F/Θ_C. Completamos la definición de la escala Θ eligiendo la temperatura del punto triple del agua como $\Theta_{tr} = 273{,}16°$.

Para medir la temperatura termodinámica Θ de un cuerpo arbitrario, lo usamos como una de las fuentes de calor en un ciclo de Carnot y utilizamos una masa de agua en su punto triple como la segunda fuente. Hacemos que un sistema recorra el ciclo de Carnot con estas dos fuentes y medimos el calor q intercambiado con la fuente a Θ y el calor q_{tr} intercambiado con la fuente a 273,16°. La temperatura termodinámica Θ se calcula entonces mediante (3.44) como

$$\Theta = 273{,}16° \frac{|q|}{|q_{tr}|} \tag{3.45}$$

Como el cociente de calores en (3.45) es independiente de la naturaleza del sistema en el ciclo de Carnot, la escala Θ no depende de las propiedades de ningún tipo de sustancia.

¿Cuál es la relación entre la escala termodinámica Θ y la escala del gas ideal T? Se ha demostrado en la Sección 3.2 que en la escala de temperaturas del gas ideal, $T_F/T_C = -q_F/q_C$ en todo sistema que experimenta un ciclo de Carnot [Ec. (3.16)]. Además, elegimos la temperatura del gas ideal en el punto triple del agua como 273,16 K. Así, para un ciclo de Carnot entre una temperatura arbitraria T y la temperatura del punto triple, tenemos

$$T = 273{,}16 \text{ K} \frac{|q|}{|q_{tr}|} \tag{3.46}$$

donde q es el calor intercambiado con la fuente a T. Comparando (3.45) y (3.46), se deduce que *la escala de temperatura del gas ideal y la escala termodinámica son numéricamente idénticas.* No necesitamos distinguirlas, por lo que usaremos el mismo símbolo T en ambos casos. La escala termodinámica es la escala fundamental desde el punto de vista científico, pero por motivos prácticos, se usa la extrapolación de medidas en los gases, en vez de efectuar mediciones en ciclos de Carnot, para determinar la temperatura de forma precisa.

3.7 ¿QUÉ ES LA ENTROPÍA?

Cada una de las tres primeras leyes de la termodinámica implica la existencia de una función de estado. El principio cero lleva a la temperatura. La primera ley

conduce a la energía interna. La segunda ley, a la entropía. A la termodinámica, que es una ciencia macroscópica, no le incumbe explicar la naturaleza microscópica de estas funciones de estado. La termodinámica sólo tiene que decirnos cómo medir T, ΔU y ΔS. Sin embargo, es interesante visualizar estas funciones de estado termodinámicas macroscópicas a nivel molecular.

La temperatura se interpreta fácilmente como cierta medida de la energía molecular media. La energía interna se interpreta como la energía molecular total. A pesar de que hemos visto cómo puede calcularse ΔS en varios procesos, el lector puede sentir cierta frustración al no disponer de una imagen clara de la naturaleza física de la entropía. Aunque la entropía no admite una interpretación tan sencilla como la temperatura o la energía interna, trataremos de entender su naturaleza física.

Interpretación molecular de la entropía. Hemos visto en la Sección 3.5 que la entropía S de un sistema aislado es máxima en el equilibrio. Podemos preguntarnos qué más se maximiza en el equilibrio. En otras palabras, ¿qué es lo que realmente determina la posición de equilibrio de un sistema aislado? Para responder a esto, considérese un ejemplo sencillo, la mezcla a temperatura y presión constantes de dos volúmenes iguales de dos gases ideales e inertes diferentes, d y e, en un sistema aislado (Fig. 3.12). El movimiento de las moléculas del gas es completamente aleatorio, y las moléculas no interaccionan entre sí. ¿Qué es lo que hace que el estado 2 en la Figura 3.12 sea el estado de equilibrio y 1 un estado de no equilibrio? ¿Por qué el paso del estado original 1 sin mezclar al estado mezclado 2 es irreversible? (A partir de 2, un sistema aislado nunca volverá hacia atrás hasta el estado 1.)

La respuesta está ligada claramente a la *probabilidad*. Si las moléculas se mueven al azar, una molécula d arbitraria tendrá un 50 % de probabilidad de estar en la parte izquierda del recipiente. La probabilidad de que todas las moléculas d estén en la parte de la izquierda y todas las moléculas e estén en la parte derecha (estado 1) es extremadamente pequeña. La distribución más probable tiene las moléculas d y e distribuidas uniformemente en cada mitad del recipiente (estado 2). Una analogía a la distribución espacial de 1 mol de moléculas sería el lanzamiento de una moneda 6×10^{23} veces. La probabilidad de obtener 6×10^{23} caras es despreciable. El resultado más probable es que se obtengan 3×10^{23} caras y 3×10^{23} cruces, y sólo resultados cercanos a esta proporción tienen una probabilidad significativa. La distribución de probabilidades presenta un máximo muy agudo en el 50 % de caras. (Por ejemplo, la Figura 3.13 muestra la probabilidad de obtener cara al lanzar una moneda 10 veces y 100 veces, respectivamente. Al aumentar el número de tiradas, la probabilidad de obtener desviaciones significativas del 50 % de caras disminuye.) De igual modo, cualquier distribución espacial de las moléculas d que difiera significativamente del 50 % en cada mitad del recipiente tiene una probabilidad extremadamente pequeña de realizarse debido al gran número de moléculas d; lo mismo puede afirmarse para las moléculas e.

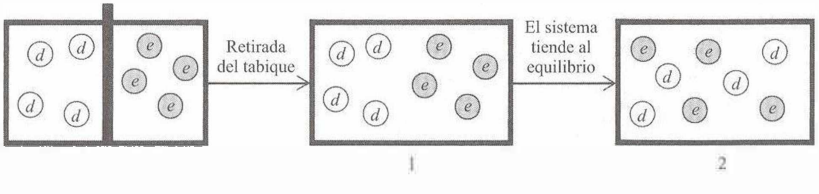


FIGURA 3.12
Mezcla irreversible de gases ideales a T y P constantes.

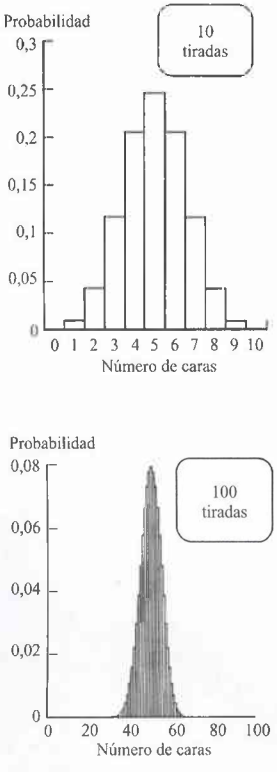


FIGURA 3.13
Probabilidad de obtener varias caras cuando se lanza una moneda 10 veces y 100 veces.

Parece claro que *el estado de equilibrio termodinámico de un sistema aislado es el estado más probable*. El aumento de S en un sistema aislado que evoluciona hacia el equilibrio se relaciona directamente con el paso de estados menos probables a estados más probables. Postularemos, por tanto, que la entropía S de un sistema es una función de la probabilidad p del estado termodinámico del sistema:

$$S = f(p) \tag{3.47}$$

Sorprendentemente, el hecho de que la entropía sea una función de estado extensiva permite determinar la función f de nuestro postulado (3.47). Para hacerlo, consideremos un sistema compuesto de dos partes independientes que no interaccionan, 1 y 2, separadas por una pared rígida, impermeable y adiabática que no permite el flujo de calor, trabajo ni materia entre ambas. La entropía es una propiedad extensiva, de forma que la entropía del sistema compuesto 1 + 2 es $S_{1+2} = S_1 + S_2$, donde S_1 y S_2 son las entropías de las partes 1 y 2. Sustituyendo (3.47) en esta ecuación se obtiene

$$h(p_{1+2}) = f(p_1) + g(p_2) \tag{3.48}$$

donde f, g y h son tres funciones. Como los sistemas 1, 2 y 1 + 2 no son idénticos, las funciones f, g y h no son necesariamente idénticas. ¿Cuál es la relación entre la probabilidad p_{1+2} del estado termodinámico del sistema compuesto y las probabilidades p_1 y p_2 de los estados de las partes 1 y 2? La probabilidad de que dos sucesos independientes ocurran es, según la teoría de probabilidad, igual al producto de las probabilidades de cada suceso. Por ejemplo, la probabilidad de obtener dos caras en el lanzamiento de dos monedas es $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Como las partes 1 y 2 se comportan independientemente, tenemos $p_{1+2} = p_1 p_2$. La Ecuación (3.48) se transforma en

$$h(p_1 p_2) = f(p_1) + g(p_2) \tag{3.49}$$

Nuestra tarea consiste en encontrar funciones que satisfagan

$$h(xy) = f(x) + g(y) \tag{3.50}$$

Antes de continuar la lectura, trate de encontrar una solución para la función h.

No es difícil probar que la única función que satisface (3.50) es la función logarítmica. El Problema 15.52 muestra que las funciones en (3.50) deben ser

$$f(x) = k \ln x + a, \qquad g(y) = k \ln y + b, \qquad h(xy) = k \ln (xy) + c \tag{3.51}$$

donde k es una constante y a, b y c son constantes tales que $c = a + b$. La constante k debe ser la misma para todos los sistemas [de lo contrario, (3.50) no se satisfaría], pero las constantes aditivas (a, b y c) difieren para distintos sistemas.

Como hemos definido $S = f(p)$ en la Ecuación (3.47), tenemos, de acuerdo con (3.51), que

$$S = k \ln p + a \tag{3.52}$$

donde k y a son constantes y p es la probabilidad del estado termodinámico del sistema. La segunda ley sólo nos permite calcular variaciones de entropía, y no podemos usar la termodinámica para hallar a. Podemos en cambio evaluar k del siguiente modo.

Consideremos de nuevo la mezcla espontánea de volúmenes iguales de dos gases ideales diferentes (Fig. 3.12). El estado 1 es el estado sin mezcla del centro de la Figura 3.12, y el estado 2 es el estado mezclado. Usando la Ecuación (3.52) para el proceso $1 \rightarrow 2$, resulta:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= k \ln p_2 + a - k \ln p_1 - a \\ S_2 - S_1 &= k \ln (p_2/p_1) \end{aligned} \tag{3.53}$$

(No se deben confundir las probabilidades p_1 y p_2 con presiones.) Queremos conocer el cociente p_2/p_1. La probabilidad de que una molécula d particular esté en la parte izquierda del recipiente es $\frac{1}{2}$. Puesto que todas las moléculas de un gas ideal se mueven independientemente, la probabilidad de que todas las moléculas d estén en la parte izquierda del recipiente es el producto de las probabilidades individuales para cada molécula d, esto es, $(\frac{1}{2})^{N_d}$, donde N_d es el número de moléculas d. De igual forma, la probabilidad de que todas las moléculas e estén en la mitad derecha del recipiente será $(\frac{1}{2})^{N_e}$. Como las moléculas d y e se mueven independientemente, la probabilidad simultánea de que todas las moléculas d estén en la mitad izquierda de la caja y todas las moléculas e estén en la mitad derecha es el producto de las dos probabilidades por separado, es decir,

$$p_1 = (\tfrac{1}{2})^{N_d}(\tfrac{1}{2})^{N_e} = (\tfrac{1}{2})^{N_d+N_e} = (\tfrac{1}{2})^{2N_d} \tag{3.54}$$

ya que $N_d = N_e$. (Tomamos volúmenes iguales de d y e a iguales T y P.)

El estado 2 es un estado termodinámico en el cual, dentro de los límites de la medición macroscópica, los gases d y e están uniformemente distribuidos por el recipiente. Como se ha señalado anteriormente, la probabilidad de que ocurra un alejamiento de la distribución uniforme suficientemente grande para poderse detectar directamente es despreciable a causa del gran número de moléculas que componen el sistema. Por tanto, la probabilidad del estado 2 es sólo «infinitesimalmente» menor que la unidad, y de hecho puede tomarse como uno: $p_2 = 1$. Por consiguiente, usando (3.53) y (3.54), tenemos para la mezcla que

$$S_2 - S_1 = k \ln (1/p_1) = k \ln 2^{2N_d} = 2N_d k \ln 2 \tag{3.55}$$

Sin embargo, en la Sección 3.4 usamos la termodinámica para calcular ΔS en una mezcla T y P constante e irreversible de dos gases ideales; sustituyendo en (3.33) las fracciones molares por $\frac{1}{2}$, se obtiene

$$S_2 - S_1 = 2n_d R \ln 2 \tag{3.56}$$

Igualando el ΔS termodinámico de (3.56) con el ΔS mecánico-estadístico de (3.55), resulta $n_d R = N_d k$ y $k = Rn_d/N_d = R/N_A$, donde $N_A = N_d/n_d$ [Ec. (1.5)] es la constante de Avogadro. Así que

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1{,}38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \tag{3.57}$$

Hemos evaluado el valor de k que aparece en la fórmula de la mecánica estadística $S = k \ln p + a$. La constante física fundamental k, llamada **constante de Boltzmann**, representa un papel fundamental en mecánica estadística. La conexión entre entropía y probabilidad fue descubierta a finales del siglo XIX por el físico Ludwig Boltzmann. La aplicación de $S = k \ln p + a$ a situaciones más complicadas que la mezcla de dos gases perfectos requiere conocimientos de mecánica cuántica y mecánica estadística. En el Capítulo 22 obtendremos una ecuación que expresa la entropía de un sistema en términos de sus niveles mecano-cuánticos de energía. Nuestra principal conclusión por el momento es que *la entropía es una medida de la probabilidad de un estado*. Aparte de la constante aditiva, la entropía es proporcional al logaritmo de la probabilidad del estado termodinámico.

La Ecuación (3.52) resulta $S = (R/N_A) \ln p + a$. Esta relación es válida para cualquier sistema, no sólo para un gas ideal. El hecho de que aparezca R en esta ecuación general muestra que esta constante es más universal y general de lo que podría parecer por su presencia en la ley de los gases ideales. (Lo mismo ocurre con la temperaturas absoluta del gas ideal T.) Veremos en el Capítulo 22 que R/N_A, constante de los gases por molécula (constante de Boltzmann), aparece en las ecuaciones fundamentales que gobiernan la distribución de moléculas entre los niveles de energía y de sistemas termodinámicos entre estados cuánticos.

Los estados desordenados tienen, por lo general, probabilidades mayores que los estados ordenados. Por ejemplo, en la mezcla de dos gases, el estado mezclado, que es un estado desordenado, es mucho más probable que el estado ordenado en el que los gases se encuentran separados. Se dice a menudo que la entropía es una medida del *desorden* molecular de un estado. Aumentar la entropía significa aumentar el desorden molecular. Sin embargo, orden y desorden son conceptos subjetivos, mientras que probabilidad es un concepto cuantitativo preciso. Es, por tanto, preferible relacionar la entropía con la probabilidad en vez de con el desorden.

En la mezcla de dos gases diferentes, la conexión entre la entropía y la probabilidad es clara. Examinaremos ahora otros procesos. Si dos partes de un sistema están a diferentes temperaturas, el calor fluye espontánea e irreversiblemente entre las partes, aumentando la entropía. ¿Cómo interviene aquí la probabilidad? El flujo de calor se debe a colisiones entre moléculas de la parte caliente con moléculas de la parte fría. En tales colisiones, es más probable que las moléculas con mayor energía de la parte caliente cedan ésta a las moléculas con menor energía de la parte fría, que el proceso inverso. Así, se transfiere energía interna del cuerpo caliente al cuerpo frío hasta que se alcanza el equilibrio térmico, en el que es igualmente probable que las moléculas de una parte cedan energía a la otra parte, o viceversa. En consecuencia, es más probable que las energías moleculares traslacional, vibracional y rotacional se dispersen entre las partes del sistema, que no que haya un exceso de tales energías en una de las partes.

Ahora consideremos una mezcla aislada de H_2, Br_2 y HBr en estado gaseoso. Durante las colisiones moleculares, pueden ocurrir transferencias de energía que rompan los enlaces y permitan la formación de nuevas especies químicas. Cada resultado final de los distintos tipos de colisión tendrá una probabilidad, y estas probabilidades, junto con el número de moléculas de cada especie presentes, determinan si hay una producción neta de HBr, o por el contrario, si se produce más H_2 y Br_2. Cuando se llega al equilibrio, el sistema alcanza la distribución más probable de las especies presentes sobre los niveles de energía disponibles de H_2, Br_2 y HBr.

Los dos últimos ejemplos indican que la entropía está relacionada con la distribución de la energía entre los niveles moleculares de energía disponibles. La

energía total de un sistema aislado se conserva, y es la *distribución* de la energía (que está relacionada con la entropía) la que determina en qué dirección un proceso es espontáneo. La posición de equilibrio corresponde a la distribución más probable de energía.

Veremos en la Sección 22.6 que cuanto mayor sea el número de niveles de energía ocupados significativamente, mayor es la entropía. Al aumentar la energía del sistema (por ejemplo calentándolo) aumentará su entropía, porque esto permite que niveles superiores de energía estén significativamente ocupados, aumentando de esta forma el número de niveles ocupados. Al aumentar el volumen de un sistema con energía constante también permite que un mayor número de niveles energéticos estén ocupados, ya que disminuye la energía de muchos de los niveles. (En la discusión precedente, el término «niveles de energía» debería reemplazarse por «estados cuánticos», pero de momento no nos preocuparemos por ello.)

Fluctuaciones. ¿Qué aporta lo anterior a nuestra comprensión de la segunda ley de la termodinámica, que puede formularse como $\Delta S \geqslant 0$ para un sistema aislado (donde $\Delta S = dq_{rev}/T$)? La razón por la que S aumenta es que un sistema aislado tiende hacia estados de mayor probabiblidad. *Sin embargo*, no es absolutamente imposible que un sistema macroscópico aislado vaya espontáneamente a un estado de menor probabilidad, aunque tal suceso es altamente improbable. Así, la segunda ley es una ley de probabilidad. Existe la posibilidad extremadamente pequeña, pero no nula, de que sea violada. Por ejemplo, existe la posibilidad de observar que los gases de una mezcla se separaran espontáneamente, pero la probabilidad de que esto ocurra es fantásticamente pequeña debido al enorme número de moléculas presentes. Existe una minúscula probabilidad de que los movimientos aleatorios de las moléculas de oxígeno en el aire que le rodea en este momento las lleven a todas ellas a una esquina de la habitación, causándole la muerte por asfixia, pero esta posibilidad no le debe quitar el sueño. La mezcla de gases es un proceso irreversible porque el estado mezclado es abrumadoramente más probable que cualquier estado con alguna inhomogeneidad significativa.

Para ilustrar la extremadamente pequeña probabilidad de una desviación mascroscópica de la segunda ley, tomaremos el estado mezclado de la Figura 3.12. Supongamos que hay $N_d = 0{,}6 \times 10^{24}$ moléculas del gas ideal d distribuidas entre los dos volúmenes iguales. La distribución más probable es aquella en la que $0{,}3 \times 10^{24}$ moléculas de d se encuentran en cada mitad del recipiente, y lo mismo sucede para el gas e. (Para simplificar, consideraremos sólo la distribución de las moléculas d, pero los mismos razonamientos son aplicables a las moléculas e.) La probabilidad de que una molécula d esté a la izquierda del recipiente es $\frac{1}{2}$.

La teoría de probabilidad (*Sokolnikoff y Redheffer*, pág. 645) muestra que la desviación estándar del número de moléculas d en el volumen de la izquierda es $\frac{1}{2}(N_d)^{1/2} = 0{,}4 \times 10^{12}$. La *desviación estándar* es una medida de la desviación típica que se observa respecto al valor más probable, en este caso $0{,}3 \times 10^{24}$. La teoría de probabilidad muestra que cuando se realizan muchas observaciones, el 68 % se encontrará dentro del intervalo comprendido entre una desviación estándar y el valor más probable. (Esto es cierto cuando la distribución de probabilidades es normal o gaussiana. La distribución gaussiana es la familiar curva con forma de campana en la parte superior izquierda de la Figura 18.18.)

En nuestro ejemplo, podemos esperar que el 68 % del tiempo, el número de moléculas d en el volumen de la izquierda se encontrará dentro del intervalo $0{,}3 \times 10^{24} \pm 0{,}4 \times 10^{12}$. Aunque la desviación estándar $0{,}4 \times 10^{12}$ moléculas es un número muy grande de moléculas, es despreciable comparado con el número

total de moléculas d en el volumen izquierdo, $0{,}3 \times 10^{24}$. Una desviación de $0{,}4 \times 10^{12}$ con respecto a $0{,}3 \times 10^{24}$ significaría una fluctuación en la densidad del gas de una parte en 10^{12}, que es demasiado pequeña para ser detectada experimentalmente. Una fluctuación de densidad directamente detectable podría ser una parte en 10^6, ó $0{,}3 \times 10^{18}$ moléculas en $0{,}3 \times 10^{24}$. Esta fluctuación comprende unas 10^6 desviaciones estándar. La probabilidad de una fluctuación tan grande es aproximadamente (Prob. 3.27) $1/10^{200.000.000.000}$. La edad del universo es aproximadamente 10^{10} años. Si midiéramos la densidad de la muestra de gas cada segundo, tendríamos que medir aproximadamente durante (Prob. 3.28)

$$\frac{0{,}7 \times 10^{200.000.000.000}}{3 \times 10^7} \approx 10^{200.000.000.000} \tag{3.58}$$

años para que la probabilidad de encontrar una fluctuación de densidad detectable de una parte en 10^6 alcance el 50 %. En la práctica, para todos los propósitos, tal fluctuación en un sistema macroscópico es «imposible».

La teoría de probabilidad muestra que las fluctuaciones en torno a la densidad de equilibrio son del orden de $\sqrt{N}$, donde N es el número de moléculas por unidad de volumen. Estas fluctuaciones corresponden a continuas fluctuaciones de la entropía respecto a su valor de equilibrio. Tales fluctuaciones son generalmente inobservables en sistemas macroscópicos, pero pueden detectarse en situaciones especiales (véase más adelante). Si un sistema tuviera 100 moléculas, tendríamos fluctuaciones de aproximadamente 10 moléculas, lo que constituye una fluctuación fácilmente detectable del 10 %. Un sistema de 10^6 moléculas experimentaría fluctuaciones del 0,1 %, que es todavía significativo. Para 10^{12} moléculas ($\approx 10^{-12}$ moles), las fluctuaciones son de una parte por millon, que es quizá el límite detectable. La validez de la segunda ley queda restringida a sistemas en los que N es suficientemente grande como para que las fluctuaciones sean esencialmente indetectables.

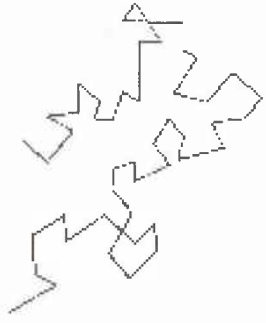


FIGURA 3.14
Una partícula efectuando un movimiento browniano.

En ciertas situaciones, las fluctuaciones en torno al equilibrio son experimentalmente observables. Por ejemplo, a través de un microscopio pueden observarse diminutas (pero todavía macroscópicas) partículas de polvo o partículas coloidales en suspensión en un fluido, que experimentan un incesante movimiento aleatorio (Fig. 3.14), denominado **movimiento browniano** (debido a su descubridor, el botánico Robert Brown). Estos movimientos se deben a colisiones con moléculas del fluido. Si la presión del fluido sobre todas las partes de la partícula coloidal fuera siempre la misma, la partícula permanecería en reposo. (Con más exactitud, caería al fondo del recipiente a causa de la fuerza de la gravedad.) Sin embargo, pequeñas fluctuaciones en las presiones del fluido sobre la partícula coloidal originan el movimiento aleatorio. Este movimiento puede considerarse una violación a pequeña escala del segundo principio.

De forma similar, fluctuaciones aleatorias de las densidades electrónicas en una resistencia eléctrica producen minúsculas corrientes internas, que, al ser amplificadas, producen el «ruido» siempre presente en un circuito electrónico. Este ruido limita el tamaño de las señales electrónicas detectables, puesto que la amplificación de la señal también amplifica el ruido.

No debe desconcertarnos el que la segunda ley no sea una ley absoluta, sino una ley cuya violación en la escala macroscópica es en general altamente improbable. La mayoría de las leyes que tratan sobre las propiedades macroscópicas de la materia son realmente leyes estadísticas, consecuencia del comportamiento aleatorio de un gran número de moléculas. Por ejemplo, en termodinámica nos

referimos a menudo a la presión P del sistema. La presión que un gas ejerce sobre las paredes del recipiente se debe a las colisiones de las moléculas con las paredes. Existe una posibilidad de que, en un instante dado, las moléculas se muevan todas hacia el interior del recipiente ejerciendo una presión cero sobre el recipiente. De igual modo, es posible que en cierto instante el movimiento molecular hiciera que la presión sobre una de las paredes fuera significativamente diferente de la presión sobre las demás paredes. Sin embargo, tales situaciones son tan enormemente improbables que podemos, con completa seguridad, asignar al gas una única presión uniforme.

3.8 ENTROPÍA, TIEMPO Y COSMOLOGÍA

En la mezcla espontánea de dos gases diferentes, las moléculas se mueven de acuerdo con la segunda ley de Newton, $\mathbf{F} = m\,d^2\mathbf{r}/dt^2 = m\,d\mathbf{v}/dt$. Esta ley es simétrica respecto al tiempo, ya que si se sustituye t por $-t$ y $\mathbf{v}$ por $-\mathbf{v}$, la ley permanece inalterada. En otras palabras, si se invierte el movimiento de todas las partículas se obtiene un conjunto de movimientos que constituyen también una solución válida de la ecuación de Newton. Según esto, es posible que las moléculas se separen espontáneamente sin violar la ley dinámica $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$. Sin embargo, como se ha señalado en la sección anterior, las situaciones correspondientes a un grado detectable de separación son extremadamente improbables (aunque no absolutamente imposibles). Aunque las leyes de Newton del movimiento (que gobiernan el movimiento de las moléculas individuales) no escogen una dirección privilegiada del tiempo, cuando se considera el comportamiento de un número muy grande de moléculas, la segunda ley de la termodinámica (que es una ley estadística) nos dice que, en un sistema aislado, los estados de menor entropía deben preceder en el tiempo a los estados de mayor entropía. La segunda ley no es por tanto simétrica respecto al tiempo, sino que señala la dirección en la que el tiempo aumenta; en un sistema aislado $dS/dt > 0$, así que los signos de dS y dt son iguales.

Si alguien nos mostrara una película en la que dos gases se mezclan espontáneamente y luego la viéramos en sentido inverso, no encontraríamos ninguna violación de la ley $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ en el proceso de separación, pero la segunda ley nos diría cuál de las dos películas corresponde a la realidad. De igual modo, si vemos una película en el que alguien sale espontáneamente lanzado de una piscina, al mismo tiempo que las olas del agua desaparecen, sabremos que la cinta está corriendo hacia atrás. Aunque las pequeñas fluctuaciones en un fluido pueden impulsar partículas coloidales, el movimiento browniano de un objeto del tamaño de una persona es demasiado improbable para que ocurra.

La segunda ley de la termodinámica indica la dirección en la que el tiempo aumenta. El astrofísico Eddington expresó que «la entropía es la flecha del tiempo». El hecho de que $dS/dt > 0$ en un sistema aislado, proporciona la *flecha termodinámica* del tiempo. Además de la flecha termodinámica, existe la *flecha cosmológica* del tiempo. Las líneas espectrales de la luz que llega a nosotros desde otras galaxias corresponden a longitudes de onda mayores que las de la luz de objetos en reposo (el famoso corrimiento hacia el rojo). Este corrimiento hacia el rojo significa que las galaxias se alejan de nosotros (el corrimiento de frecuencias se debe al efecto Doppler). Por tanto el universo se expande al aumentar el tiempo y esta expansión proporciona la flecha cosmológica. Muchos físicos creen que la flecha cosmológica y la termodinámica están directamente relacionadas,

pero la cuestion es todavía objeto de controversia. [T. Gold, *Am. J. Phys.*, **30**, 403 (1962); S. F. Savitt (ed.) *Time's Arrows Today*, Cambridge University Press, 1997.]

La segunda ley de la termodinámica establece que la entropía de un sistema aislado aumenta con el tiempo. ¿Es lo anterior aplicable al universo entero? En la Sección 3.5, «universo» significaba el sistema más aquellas partes del mundo que puedan interaccionar con el sistema. En esta sección, «universo» significa «todo lo que existe» —el cosmos galáctico, la materia intergaláctica, la radiación electromagnética, etc.—. A finales del siglo XIX los físicos creían que el segundo principio era válido para el universo entero, pero hoy día no está claro si tal afirmación es correcta. La mayoría de nuestras observaciones termodinámicas se han realizado sobre objetos que no son de tamaño astronómico, y debemos ser precavidos a la hora de extrapolar los resultados termodinámicos a todo el universo. No tenemos ninguna garantía de que las leyes que se cumplen en la Tierra deban también cumplirse a escala cósmica. Aunque no hay evidencia de una violación cósmica de la segunda ley, nuestra experiencia es insuficiente para desechar la posibilidad de tal violación. Las variaciones de entropía en procesos cósmicos como la fusión nuclear en las estrellas y la formación y desintegración de agujeros negros se tratan en S. Frautschi, *Science*, **217**, 593 (1982).

> La teoría general de la relatividad predice que cuando en una estrella cuya masa es mayor que aproximadamente tres veces la del Sol se acaba el combustible nuclear y finalizan las reacciones de fusión nuclear, la eliminación de la presión de la radiación hacia el exterior permite que la atracción entre los átomos de la estrella la colapsen convirtiéndola en un agujero negro. Un *agujero negro* es una región del espacio cuyo campo gravitacional es tan fuerte que ni materia ni radiación pueden escapar del agujero. Se pensó originalmente que si se arroja un sistema en un agujero negro, esto representaría una violación de la segunda ley de la termodinámica, ya que la entropía del sistema no podría observarse. Sin embargo, el trabajo de Bekenstein y Hawking mostró que se puede atribuir una entropía a un agujero negro y el valor de la entropía podría calcularse a partir de una propiedad observable del agujero negro (principalmente su área). Bekenstein formuló una *segunda ley de la termodinámica generalizada*, que indica que en cualquier interacción con un agujero negro, la suma de las entropías del agujero y de las de cualquier cosa fuera del agujero no disminuye [J. D. Bekenstein, *Phys Rev. D*, **7**, 2333 (1973); S. Hawking, *A Brief History of the Time*, 1988, cap. 7].

El modelo cosmológico comúnmente aceptado en la actualidad es el modelo de la gran explosión («big bang»), según el cual, hace unos doce o quince mil millones de años, toda la materia y la radiación del universo se encontraba en un estado altamente condensado en un pequeño volumen. La explosión de esta bola de materia y radiación produjo el universo en expansión que observamos. Las observaciones astronómicas sugieren que la expansión continuará para siempre, pero no son suficientemente definitivas para eliminar completamente la posibilidad de que el universo contenga materia suficiente para que las atracciones gravitatorias lleguen a superar la fuerza de la explosión inicial. Si esto último fuera cierto, el universo alcanzaría un punto de máxima expansión, a partir del cual comenzaría a contraerse, llegando a reunirse finalmente toda la materia. Quizá una nueva «gran explosión» iniciaría entonces un nuevo ciclo de expansión y contracción. De este modo tendríamos un modelo cosmológico cíclico u oscilatorio.

Si el modelo cosmológico de expansión y contracción cíclicas fuera correcto, ¿qué ocurriría en la fase de contracción del universo? Si el universo volviera a un estado esencialmente igual al que precedió a la gran explosión (y si aceptamos

que el concepto de entropía se puede aplicar a todo el universo), la entropía del universo disminuiría en la fase de contracción. Esta predicción es sostenida además por los argumentos de los que abogan por una conexión directa entre las flechas termodinámica y cosmológica del tiempo. Pero ¿cómo sería un universo cuya entropía decrece? ¿Podría el tiempo correr hacia atrás en un universo en contracción? ¿Qué quiere decir que «el tiempo transcurre hacia atrás»?

Una consecuencia del segundo principio de la termodinámica es el *principio de la degradación de la energía*. Puede probarse (*Zemansky y Dittman*, sec. 8-10) que todo proceso transforma una cantidad de energía $T_f \Delta S_{univ}$ en energía inutilizable para su conversión en trabajo, donde T_f es la temperatura del foco más frío disponible y ΔS_{univ} es la variación de entropía del proceso. Como S_{univ} aumenta continuamente, la energía está convirtiéndose continuamente en energía inútil. Si la segunda ley es aplicable al universo en su totalidad, llegará un momento en que no haya energía disponible para realizar trabajo. El universo habrá alcanzado una temperatura uniforme con su entropía máxima, y todos los procesos, incluida la vida, cesarán. Esta lúgubre perspectiva se ha bautizado como la *muerte térmica* del universo. En el pasado circularon muchas especulaciones filosóficas basadas en esta supuesta muerte térmica. Actualmente parece claro que necesitamos saber mucho más de cosmología antes de estar seguros de cuál será el destino del universo. (La entropía y la muerte térmica son temas favoritos de los escritores de ciencia-ficción; véase, por ejemplo, «The Last Question», de Isaac Asimov, en *Nine Tomorrows*, Doubleday, 1959, Fawcett, 1969.)

Un artículo sobre el destino lejano del universo indica que «un universo en continua expansión nunca alcanza el equilibrio termodinámico real y por lo tanto nunca alcanza una temperatura constante. La muerte térmica clásica se evitaría así manifiestamente. Sin embargo, la expansión puede... convertirse en puramente adiabática de manera que la entropía de un volumen en movimiento... se aproxima (o alcanza) un valor constante. En este caso, el universo aún puede convertirse en... un lugar sin vida y sin capacidad para realizar trabajo físico. Se señala esta última posibilidad como muerte térmica cosmológica» [F. C. Adams y G. Laughlin, *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 337 (1997).] Este artículo especula que la muerte térmica del universo no ocurrirá antes de 10^{100} años a partir de ahora, pero que es posible después de este tiempo; se especula que dentro de 10^{100} años los protones se habrán desintegrado, los agujeros negros evaporado, y el universo estará compuesto por los productos residuales de estos procesos, principalmente electrones, positrones, neutrinos (Sec. 17.19) y fotones de muy baja energía.

3.9 RESUMEN

Hemos supuesto la validez del enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica, según el cual es imposible convertir completamente calor en trabajo en un proceso cíclico. A partir de la segunda ley, probamos que dq_{rev}/T es la diferencial de una función de estado que hemos denominado entropía S. La variación de entropía en un proceso del estado 1 al estado 2 es $\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T$, donde la integral debe evaluarse usando un camino reversible que vaya de 1 a 2. En la Sección 3.4 se estudiaron métodos para calcular ΔS.

Hemos utilizado la segunda ley para probar que la entropía de un sistema aislado debe aumentar en un proceso irreversible. Como consecuencia, el equilibro termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando la entropía del sistema es máxima. Como los sistemas aislados evolucionan espontáneamente hacia

estados más probables, un aumento de entropía corresponde a un aumento de probabilidad p. Llegamos a la expresión $S = k \ln p + a$, donde la constante de Boltzmann k es $k = R/N_A$, y a es una constante.

Los tipos importantes de cálculos tratados en este capítulo son:

- Cálculo de ΔS en un proceso reversible usando $\Delta S = dq_{rev}/T$.
- Cálculo de ΔS en un proceso irreversible a través de un proceso reversible entre los estados incial y final (Sec. 3.4, párrafos 6, 7 y 9).
- Cálculo de ΔS en un cambio de fase reversible mediante $\Delta S = \Delta H/T$.
- Cálculo de ΔS en un calentamiento a presión constante usando $dS = dq_{rev}/T = = (C_P/T)\, dT$.
- Cálculo de ΔS en un cambio de estado de un gas ideal usando la Ecuación (3.29).
- Cálculo de ΔS en la mezcla de gases perfectos a T y P constantes utilizando la Ecuación (3.33).

LECTURA ADICIONAL

Denbigh, págs. 21-42, 48-60; *Kestin*, cap. 9; *Zemansky y Dittman*, caps. 6, 7 y 8.

PROBLEMAS

Sección 3.2

3.1. Indique si es verdadero o falso. (*a*) Al aumentar la temperatura del foco caliente en una máquina que funciona según un ciclo de Carnot, debe aumentar el rendimiento de la máquina. (*b*) Al disminuir la temperatura del foco frío en una máquina que funciona según un ciclo de Carnot, debe aumentar el rendimiento de la máquina. (*c*) Un ciclo de Carnot es un ciclo reversible por definición. (*d*) Como un ciclo de Carnot es un proceso cíclico, el trabajo realizado en un ciclo de Carnot es cero.

3.2. Considere una máquina de vapor que usa focos a 800 °C y 0 °C. (*a*) Calcule el máximo rendimiento posible. (*b*) Si q_C es 1000 J, halle el máximo valor de $-w$ y el mínimo valor de $-q_F$.

3.3. Suponga que el foco frío del que disponemos está a 10 °C. Si queremos una máquina térmica con un rendimiento de al menos el 90 %, ¿cuál debe ser la temperatura mínima del foco caliente?

3.4. Una máquina térmica basada en el ciclo de Carnot efectúa un trabajo de 2,5 kJ por ciclo y tiene un rendimiento del 45,0 %. Calcule w, q_C y q_F para un ciclo.

3.5. Las bombas térmicas y los refrigeradores son máquinas térmicas funcionando en sentido inverso; un trabajo w sobre el sistema hace que éste absorba un calor q_F del foco frío a T_F y emita un calor $-q_C$ hacia el foco caliente a T_C. El coeficiente del refrigerador es $K = q_F/w$, y el coeficiente de una bomba de calor es $\varepsilon = -q_C/w$. (*a*) Exprese ε y K para refrigeradores y bombas térmicas que funcionen mediante el ciclo de Carnot reversible en función de T_F y T_C. (*b*) Muestre que ε_{rev} es siempre mayor que 1. (*c*) Suponga que una bomba térmica reversible transfiere calor del exterior a 0 °C a una habitación a 20 °C. Por cada julio de trabajo ejercido sobre la bomba, ¿cuánto calor se transfiere a la habitación? (*d*) ¿Qué ocurre con K_{rev} si T_F vale 0 K?

3.6. Use una representación del trabajo w_{por} hecho por el sistema en cada etapa de un ciclo de Carnot para mostrar que w_{por} del ciclo es igual al área encerrada por la curva del ciclo en un diagrama P-V.

3.7. Pruebe que el enunciado de Clausius de la segunda ley es equivalente al enunciado de Kelvin-Planck. Para probar que los enunciados A y B son lógicamente equivalentes, tendremos que probar que (*a*) si suponemos que A es cierto, B debe ser cierto; (*b*) si suponemos que B es cierto, A debe ser cierto. Así, debemos ser capaces de deducir el enunciado de Clausius a partir del de Kelvin-Planck, y viceversa. A continuación daremos algunas indicaciones sobre cómo proceder. Primero, suponga que el enunciado de Kelvin-Planck es verdadero. Temporalmente, suponga que el enunciado de Clausius es falso. Acoplemos una máquina anti-Clausius (un aparato cíclico que absorbe calor de un foco frío y entrega una cantidad igual de calor a un foco caliente sin ningún otro efecto) a una máquina térmica que emplea el mismo par de focos. Demuestre que si la máquina térmica transfiere calor al foco frío a la misma velocidad que la máquina anti-Clausius absorbe calor de este foco, tenemos una máquina que viola el enunciado de Kelvin-Planck. La existencia de una máquina anti-Clausius es por tanto incompatible con la validez del enunciado de Kelvin-Planck, y se ha

deducido el enunciado de Clausius a partir del de Kelvin-Planck. Para la deducción del enunciado de Kelvin-Planck a partir del enunciado de Clausius, suponga que el enunciado de Clausius es verdadero y acople una máquina térmica anti-Kelvin-Planck con una bomba de calor.

Sección 3.4

3.8. Indique si es verdadero o falso. (*a*) Un cambio de estado del estado 1 al estado 2 produce un aumento mayor en la entropía si se realiza de forma irreversible que si se hace reversiblemente. (*b*) El calor q para un cambio de estado irreversible del estado 1 al estado 2 puede ser diferente del calor para el mismo cambio de estado realizado reversiblemente. (*c*) Cuanto mayor sea la temperatura absoluta de un sistema, menor es el aumento en su entropía producido por una cantidad positiva dada dq_{rev} de flujo de calor reversible. (*d*) La entropía de 20 g de $H_2O(l)$ a 300 K y 1 bar es el doble de la entropía de 10 g de $H_2O(l)$ a 300 K y 1 bar. (*e*) La entropía molar de 20 g de $H_2O(l)$ a 300 K y 1 bar es igual a la entropía de 10 g de $H_2O(l)$ a 300 K y 1 bar. (*f*) Para un proceso isotérmico reversible en un sistema cerrado, ΔS debe ser cero. (*g*) La integral $\int_1^2 T^{-1} C_V \, dT$ en la Ecuación (3.29) es siempre igual a $C_V \ln (T_2/T_1)$. (*h*) El cambio en la variación de la entropía del sistema para un proceso adiabático en un sistema cerrado debe ser cero. (*i*) La termodinámica no puede calcular ΔS para un proceso irreversible. (*j*) Para un porceso reversible en un sistema cerrado, dq es igual a $T\,dS$. (*k*) Las fórmulas de la Sección 3.4 nos permiten calcular ΔS para varios procesos, pero no nos permiten encontrar el valor de S de un estado termodinámico.

3.9. El calor molar de vaporización del Ar en el punto normal de ebullición (87,3 K) es 1,56 kcal/mol. (*a*) Calcule ΔS cuando se vaporiza 1,00 mol de Ar a 87,3 K y 1 atm. (*b*) Calcule ΔS cuando se condensan 5,00 g de Ar gaseoso a líquido a 87,3 K y 1 atm.

3.10. Halle ΔS cuando 2,00 moles de O_2 se calienta de 27 °C a 127 °C a una P constante de 1,00 atm. Use $C_{P,m}$ del Problema 2.47.

3.11. Calcule ΔS para convertir 1,00 mol de hielo a 0 °C y 1,00 atm a 1,00 mol de vapor de agua a 100 °C y 0,50 atm. Use datos del Problema 2.48.

3.12. Calcule ΔS cuando 1,00 mol de vapor de agua inicialmente a 200 °C y 1,00 bar efectúa un proceso cíclico con $q = -145$ J.

3.13. Calcule ΔS para cada uno de los siguientes cambios en el estado de 2,50 moles de un gas ideal monoatómico con $C_{V,m} = 1{,}5R$ para cualquier temperatura. (*a*) (1,50 atm, 400 K) → (3,00 atm, 600 K); (*b*) (2,50 atm, 20,0 L) → (2,00 atm, 30 L); (*c*) (28,5 L, 400 K) → (42,0 L, 400 K).

3.14. Para el $N_2(g)$, $C_{P,m}$ es prácticamente constante para temperaturas entre 100 y 400 K a P baja y moderada, siendo su valor $C_{P,m} = 29{,}1$ J/mol K. Calcule ΔS para la comprensión adiabática reversible de 1,12 g de $N_2(g)$ de 400 torr y 1000 cm^3, hasta un volumen final de 250 cm^3. Suponga un comportamiento de gas ideal.

3.15. Calcule la ΔS correspondiente a la conversión de 10,0 g de agua superenfriada a −10 °C y 1,00 atm a hielo a −10 °C y 1,00 atm. Los valores medios de C_P del hielo y el agua superenfriada en el intervalo de 0 °C a −10 °C son, respectivamente, 0,50 y 1,01 cal/(g °C). Véase también el Problema 2.48.

3.16. Señale si q, w, ΔU y ΔS son cero, negativos o positivos en cada etapa de un ciclo de Carnot de un gas perfecto.

3.17. 200 g de oro [$c_P = 0{,}0313$ cal/(g °C)] a 120,0 °C se despositan sobre 25,0 g de agua a 10,0 °C, y el sistema alcanza el equilibrio en un recipiente adiabático. Calcule: (*a*) la temperatura final; (*b*) ΔS_{Au}; (*c*) ΔS_{H_2O}; (*d*) $\Delta S_{Au} + \Delta S_{H_2O}$.

3.18. Calcule ΔS en la mezcla de 10,0 g de He a 120 °C y 1,50 bar con 10,0 g de O_2 a 120 °C y 1,5 bar.

3.19. Un sistema consiste en 1,00 mg de ClF en estado gaseoso. Mediante un espectrómetro de masas, se separa el gas en las especies ^{35}ClF y ^{37}ClF. Calcule ΔS. Las abundancias isotópicas son: $^{19}F = 100\,\%$; $^{35}Cl = 75{,}8\,\%$; $^{37}Cl = 24{,}2\,\%$.

3.20. Supongamos que un sistema aislado se compone de una parte a T_1 y otra a T_2, con $T_2 > T_1$, separadas por una pared que deja pasar el calor a una velocidad infinitesimal. Muestre que cuando el calor dq fluye irreversiblemente desde T_2 a T_1, se tiene $dS = dq/T_1 - dq/T_2$ (que es positivo). (*Sugerencia*: Use dos baños térmicos para llevar a cabo el cambio de estado reversiblemente.)

Sección 3.5

3.21. Indique si es verdadero o falso. (*a*) En un sistema cerrado, ΔS nunca puede ser negativa. (*b*) En un proceso reversible en un sistema cerrado, ΔS debe ser cero. (*c*) En un proceso reversible en un sistema cerrado, ΔS_{univ} debe ser cero. (*d*) En un proceso adiabático en un sistema cerrado, ΔS no puede ser negativo. (*e*) En un proceso en un sistema aislado, ΔS no puede ser negativo. (*f*) En un proceso adiabático en un sistema cerrado, ΔS debe ser cero. (*g*) Un proceso adiabático no puede hacer disminuir la entropía de un sistema cerrado. (*h*) En un sistema cerrado se alcanza el equilibrio cuando S es máxima.

3.22. Para cada uno de los siguientes procesos, deduzca si cada una de las siguientes cantidades ΔS y ΔS_{univ} es positiva, cero o negativa. (*a*) Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm y el punto de fusión normal. (*b*) Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0 °C. (*c*) Expansión adiabática reversible de un gas ideal. (*d*) Expansión isotérmica reversible de un gas ideal. (*e*) Expansión adiabática de un gas ideal en el vacío (experimento de Joule). (*f*) Comprensión adiabática de Joule-Thomson de un gas ideal. (*g*) Calentamiento reversible de un gas ideal a P constante. (*h*) Enfriamiento reversible de un gas ideal a V constante. (*i*) Combustión de benceno en un recipiente con paredes adiabáticas rígidas. (*j*) Expansión adiabática de un gas no ideal en el vacío.

3.23. (*a*) ¿Cuál es la ΔS en cada etapa del ciclo de Carnot? (*b*) ¿Cuál es la ΔS_{univ} en cada etapa del ciclo de Carnot?

3.24. Pruebe la equivalencia del enunciado de Kelvin-Planck y el enunciado entrópico de la segunda ley [en negrita después de la Ecuación (3.40)]. *Sugerencia*: Puesto que el enunciado entrópico se obtuvo a partir del enunciado de Kelvin-Planck, todo lo que debemos demostrar es que, asumiendo la validez del enunciado entrópico, se puede obtener el enunciado de Kelvin-Planck [o el de Clausius (que es equivalente al de Kelvin-Planck, como hemos probado en el Problema 3.7).]

Sección 3.6

3.25. Willard Rumpson (que llegó a ser el barón Melvin, K. C. B.) definió una escala de temperaturas tomando la función ϕ de (3.43) como la «raíz cuadrada» y con el punto triple del agua igual a 200,00 °M. (*a*) ¿Cuál es la temperatura de ebullición del agua en esta escala? (*b*) ¿Cuál es la temperatura de fusión del hielo en la misma escala?

3.26. Suponga que una máquina térmica A, que funciona mediante un ciclo reversible de Carnot, absorbe una cantidad de calor q_3 por ciclo de una fuente a τ_3 y transfiere una cantidad de calor $-q_{2A}$ por ciclo a una fuente a τ_2. Suponga que otra máquina de Carnot B absorbe q_{2B} por ciclo de la fuente a τ_2 y transfiere $-q_1$ por ciclo a la fuente a τ_1. Además, $-q_{2A} = q_{2B}$, de forma que el calor que absorbe la máquina B es igual al que desecha la máquina A. Demuestre que

$$g(\tau_2, \tau_3)g(\tau_1, \tau_2) = -q_1/q_3$$

donde la función g se define como $1 - e_{rev}$. La fuente a τ_2 puede omitirse, y la combinación de las máquinas A y B puede considerarse como una única máquina de Carnot que opera entre τ_3 y τ_1; así $g(\tau_1, \tau_3) = -q_1/q_3$. Por tanto,

$$g(\tau_1, \tau_2) = \frac{g(\tau_1, \tau_3)}{g(\tau_2, \tau_3)} \tag{3.59}$$

Observe que τ_3 no aparece en el miembro izquierdo de (3.59), por lo que debe cancelarse del numerador y denominador en el miembro de la derecha. Para ello, el numerador debe ser del tipo $\phi(\tau_1)$ y el denominador del tipo $\phi(\tau_2)$, siendo ϕ una cierta función. Tenemos entonces,

$$g(\tau_1, \tau_2) = \frac{\phi(\tau_1)}{\phi(\tau_2)} \tag{3.60}$$

que es el resultado buscado, Ecuación (3.42). [Puede encontrarse una derivación más rigurosa de (3.60) a partir de (3.59) en *Denbigh*, pág. 30.]

3.27. La probabilidad de observar un valor que se desvíe de la media de una distribución gaussiana por al menos x desviaciones estándar viene dada por la siguiente serie infinita (M. L. Abramowitz e I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Natl. Bur. Stand. Appl. Math. Ser., 55, 1964, págs. 931-932):

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^3} + \frac{3}{x^5} - \cdots\right)$$

proporciona la probabilidad de observar un valor que se desvíe de la media de una distribución gaussiana por al menos x desviaciones estándar. La serie es útil para valores razonablemente grandes de x. (*a*) Muestre que el 99,7 % de las observaciones se encuentran dentro del intervalo de ± 3 desviaciones normales desde el valor medio. (*b*) Calcule la probabilidad de una desviación $\geqslant 10^6$ desviaciones normales.

3.28. Si la probabilidad de observar un cierto suceso en un único intento es p, la probabilidad de no observarlo será $1 - p$. La probabilidad de no observarlo en n intentos independientes es por tanto $(1 - p)^n$; la probabilidad de observarlo al menos una vez en los n intentos es $1 - (1 - p)^n$. (*a*) Use estas ideas para verificar la Ecuación (3.58). (*b*) ¿Cúantas veces debe lanzarse una moneda para alcanzar el 99 % de probabilidades de observar al menos una cara?

General

3.29. En cada una de las siguientes series, todas las cantidades excepto una tienen algo en común. Indique qué es lo que tienen en común y cuál es la cantidad que no pertenece a la serie. (En algunos casos, puede existir más de una respuesta correcta para el caso de la propiedad en común). (*a*) H, U, q, S, T; (*b*) T, ΔS, q, w, ΔH; (*c*) q, w, U, ΔU, V, H; (*d*) ρ, S_m, M, V; (*e*) ΔH, ΔS, dV, ΔP; (*f*) U, V, ΔH, S, T.

3.30. Calcule el volumen de agua de refrigeración utilizada por minuto en una planta energética de 1000 MW cuyo rendimiento es del 40 %. Suponga que el agua de refrigeración experimenta un aumento de temperatura de 10 °C (un valor típico) cuando enfría el vapor.

3.31. Cierto gas perfecto cumple la relación $C_{V,m} = a + bT$, donde $a = 25{,}0$ J/mol-K y $b = 0{,}0300$ J/mol-K^2. 4,00 moles de este gas van desde 300 K y 2,00 atm a 500 K y 3,00 atm. Calcule cada una de las siguientes cantidades para el cambio de estado o indique si es imposible obtener alguna de ellas con la información disponible. (*a*) q; (*b*) w; (*c*) ΔU; (*d*) ΔH; (*e*) ΔS.

3.32. Clasifique los siguientes procesos como reversibles o irreversibles: (*a*) congelación de agua a 0 °C y 1 atm; (*b*) congelación de agua superenfriada a −10 °C y 1 atm; (*c*) combustión de carbón en O_2 para dar CO_2 a 800 K y 1 atm; (*d*) rodar de una pelota sobre el suelo con fricción; (*e*) el experimento de Joule-Thomson; (*f*) expansión adiabática de un gas en el vacío (el experimento de Joule); (*g*) aumento infinitamente lento de la presión, mediante un pistón sin rozamiento, de una mezcla en equilibrio de N_2, H_2 y NH_3, con el consiguiente desplazamiento del equilibrio.

3.33. Para cada par de sistemas, indique cuál tiene mayor U y cuál tiene mayor S (si la desigualdad existe). (*a*) 5 g de Fe a 20 °C y 1 atm contra 10 g de Fe a 20 °C y 1 atm; (*b*) 2 g de agua líquida a 25 °C y 1 atm contra 2 g de vapor de agua a 25 °C y 20 torr; (*c*) 2 g de benceno a 25 °C y 1 bar contra 2 g de benceno a 40 °C y 1 bar; (*d*) un sistema consistente en 2 g de metal M a 300 K y 1 bar y 2 g de M a 310 K y 1 bar contra un sistema de 4 g de M a 305 K y 1 bar. Suponga que el calor específico de M es constante en el intervalo de 300 a 310 K y que el cambio de volumen es despreciable en este intervalo; (*e*) 1 mol de un gas perfecto a 0 °C y 1 atm contra 1 mol del mismo gas a 0 °C y 5 atm.

3.34. ¿Cuál de las integrales cíclicas de las siguientes expresiones debe anularse para un sistema cerrado en el que se efectúe trabajo P-V exclusivamente? (*a*) $\oint P\,dV$; (*b*) $\oint (P\,dV + V\,dP)$; (*c*) $\oint V\,dV$; (*d*) $\oint dq_{rev}/T$; (*e*) $\oint H\,dT$; (*f*) $\oint dU$; (*g*) $\oint dq_{rev}$; (*h*) $\oint dq_P$; (*i*) $\oint dw_{rev}$; (*j*) $\oint dw_{rev}/P$.

3.35. Considere las siguientes cantidades: C_P, $C_{P,m}$ R (la constante de los gases), k (la constante de Boltzmann), q, U/T. (*a*) ¿Cuáles tienen las mismas dimensiones que S? (*b*) ¿Cuáles tienen las mismas dimensiones que S_m?

3.36. ¿Cuál es la relevancia del siguiente texto de la opereta de Gilbert y Sullivan *H. M. S. Pinafore* para la termodinámica? «¿Qué?, ¿nunca? —¡No, nunca! —¡Qué! ¿*nunca*? —Bueno, ¡casi nunca!»

3.37. En los trópicos, el agua de la superficie del océano está más caliente que el agua profunda. Alguien propone tomar calor de la superficie, transformar parte en trabajo y desechar el resto en la zona más fría. ¿Viola esta propuesta la segunda ley?

3.38. Use (3.15) para demostrar que es imposible alcanzar el cero absoluto de temperaturas.

3.39. Se añade un cristal infinitesimal de hielo a 10,0 g de agua superenfriada a −10,0 °C en un contenedor adiabático, y el sistema alcanza el equilibrio a 1 atm. (*a*) Calcule ΔH del proceso. (*b*) El estado de equilibrio contendrá algo de hielo, bien como hielo más agua líquida a 0 °C, o como hielo puro a una T de 0 °C o menor. Emplee la respuesta (*a*) para deducir exactamente cómo es el estado de equilibrio. (*c*) Calcule ΔS del proceso. (Véase el Problema 2.48 para obtener los datos necesarios.)

3.40. Indique las unidades en el SI de (*a*) S; (*b*) S_m; (*c*) q; (*d*) P; (*e*) M_r (peso molecular); (*f*) M (masa molecular).

3.41. ¿Cuál de los siguientes enunciados puede probarse a partir de la segunda ley de la termodinámica? (*a*) En un sistema cerrado, el equilibrio corresponde a la posición de máxima entropía del sistema. (*b*) La entropía de un sistema aislado debe permanecer constante. (*c*) En un sistema encerrado entre paredes impermeables y adiabáticas, la entropía es máxima en el equilibrio. (*d*) La entropía de un sistema cerrado nunca puede disminuir. (*e*) La entropía de un sistema aislado nunca puede disminuir.

3.42. ¿Verdadero o falso? (*a*) Para todo proceso en un sistema aislado, $\Delta T = 0$. (*b*) Para todo proceso en un sistema aislado que no tiene energía macroscópica cinética ni potencial, $\Delta U = 0$. (*c*) Para todo proceso en un sistema aislado, $\Delta S = 0$. (*d*) Si un sistema cerrado sufre un proceso reversible en el cual $\Delta V = 0$, el trabajo P-V hecho sobre el sistema en este proceso debe ser cero. (*e*) La ΔS cuando 1 mol de $N_2(g)$ pasa irreversiblemente de 25 °C y 10 L a 25 °C y 20 L debe ser la misma que ΔS cuando 1 mol de $N_2(g)$ pasa reversiblemente de 25 °C y 10 L a 25 °C y 20 L. (*f*) $\Delta S = 0$ para cualquier proceso adiabático en un sistema cerrado. (*g*) Para cualquier proceso reversible en un sistema cerrado, $\Delta S = \Delta H/T$. (*h*) Un proceso en un sistema cerrado que tiene $\Delta T = 0$, debe tener $\Delta U = 0$. (*i*) Para cualquier proceso isotérmico en un sistema cerrado, $\Delta S = \Delta H/T$. (*j*) $q = 0$ para cualquier proceso isotérmico en un sistema cerrado. (*k*) En cualquier proceso cíclico, los estados inicial y final del sistema son los mismos, y los estados inicial y final del entorno son los mismos.

CAPÍTULO

4

EQUILIBRIO MATERIAL

Las leyes de la termodinámica de orden cero, primera y segunda nos dan las funciones de estado T, U y S. La segunda ley nos permite determinar si un proceso dado es posible. Un proceso que disminuya S_{univ} no puede ocurrir; uno que aumente S_{univ} es posible e irreversible. Los procesos reversibles son aquellos para los que $\Delta S_{univ} = 0$. Tales procesos son factibles en principio pero difíciles de realizar en la práctica. Nuestro objetivo en este capítulo es usar este criterio entrópico para obtener condiciones específicas para el equilibrio material en un sistema aislado. Estas condiciones se formularán en términos de las funciones de estado del sistema.

4.1

EQUILIBRIO MATERIAL

Equilibrio material (Sec. 1.2) significa que en cada fase de un sistema cerrado, el número de moles de cada sustancia presente no varía a lo largo del tiempo. El **equilibrio material** se subdivide en (*a*) **equilibrio químico (de reacción)**, que es el equilibrio con respecto a la conversión de un conjunto de especies químicas en otro conjunto, y (*b*) **equilibrio de fases**, que es el equilibrio con respecto al transporte de materia entre las fases del sistema sin conversión de una especie en otra (recuerde de la Sección 1.2 que una fase es una porción homogénea de un sistema). La condición para el equilibrio material se obtendrá en la Sección 4.7 y se aplicará al equilibrio de fases en la Sección 4.8 y al equilibrio químico en la Sección 4.9.

Para facilitar la discusión del equilibrio material, introduciremos dos nuevas funciones de estado en la Sección 4.4, la función de Helmholtz $A \equiv U - TS$ y la función de Gibbs $G \equiv H - TS$. Resulta que las condiciones para el equilibrio químico y el equilibrio de fases se formulan más convenientemente en términos de funciones de estado llamadas potenciales químicos (Sec. 4.7), que se relacionan íntimamente con G.

Un segundo tema de este capítulo es la utilización de la primera y segunda leyes combinadas para obtener expresiones de cantidades termodinámicas en función de propiedades fácilmente medibles (Secs. 4.5 y 4.6).

La aplicación inicial de las leyes de la termodinámica al equilibrio material se debe en gran parte al trabajo de Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Gibbs obtuvo su

doctorado en Ingeniería en Yale en 1863 con una tesis sobre diseño de engranajes. De 1866 a 1869 Gibbs estudió matemáticas y física en Europa. En 1871 fue nombrado profesor de Física Matemática en Yale sin salario; por aquel tiempo su único trabajo publicado era una patente de un freno de ferrocarril. En 1876-1878 publicó en Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences una monografía de 300 páginas titulada *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*. En este trabajo utilizó la primera y segunda ley de la termodinámica para deducir las condiciones del equilibrio material. La segunda contribución importante de Gibbs fue su libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (1902), que estableció muchos de los fundamentos de la mecánica estadística. Gibbs también desarrolló el análisis vectorial. La vida de Gibbs transcurrió sin incidentes dignos de mención; nunca se casó, y vivió en la casa de su familia hasta su muerte. Ostwald escribio de Gibbs: «Ha dado a la química física forma y contenido para cien años». Planck escribió de Gibbs que «siempre será reconocido entre los más renombrados físicos teóricos de todos los tiempos...».

4.2

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SISTEMAS FUERA DEL EQUILIBRIO

Este capítulo trata sobre sistemas fuera del equilibrio en los que ocurre una reacción química, o un transporte de materia entre dos fases. Dado que tales sistemas no están en equilibrio termodinámico, examinaremos primero hasta qué punto podemos atribuir valores definidos de las propiedades termodinámicas a sistemas que no se encuentran en equilibrio.

Consideremos un sistema que no esté en equilibrio material, pero sí en equilibrio mecánico y térmico, con P y T uniformes en todo el sistema. Supondremos que dentro de cada fase del sistema la composición es uniforme. Suponemos por tanto que (*a*) la velocidad de difusión dentro de cada fase es rápida comparada con la velocidad del transporte de los componentes de una fase a otra, y (*b*) ninguna reacción química ocurre a una velocidad explosiva, lo que destruiría el equilibrio térmico y mecánico. Nuestro objetivo consiste en averiguar la *posición* del equilibrio; la termodinámica no puede dar información sobre la *velocidad* de un proceso. Como la posición final de equilibrio es independiente de la velocidad a la que se alcanza el equilibrio (con tal que la velocidad no sea cero), podemos hacer suposiciones convenientes acerca de las velocidades.

Consideremos primero sistemas que no estén en equilibrio de fases. Por ejemplo, el sistema de la Figura 4.1 consiste inicialmente en un cristal muy grande de NaCl separado mediante un tabique de una disolución insaturada de NaCl en agua, con P y T fijas. Como U y S son extensivas, tenemos

$$U = U_{\text{disol}} + U_{\text{NaCl}} \qquad S = S_{\text{disol}} + S_{\text{NaCl}} \tag{4.1}$$

Ahora se retira el tabique sin fricción. Para hacerlo se necesita sólo una fuerza infinitesimal, y la retirada se hace adiabática y reversiblemente; q y w para el

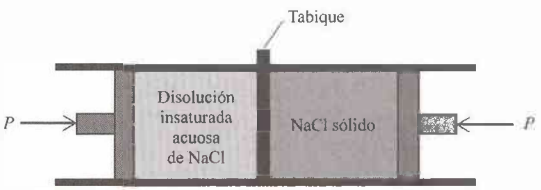


FIGURA 4.1
Cuando se retira el tabique, el sistema no está en equilibrio de fase.

proceso de retirar la pared son cero. Además ΔU y ΔS son cero para la retirada. Por tanto, inmediatamente después de retirar la pared, la Ecuación (4.1) todavía se cumple. El instante después de que se retira la pared ya no tenemos equilibrio de fases, puesto que el NaCl sólido comienza a disolverse en la disolución insaturada. A pesar de esta falta de equilibrio de fases, hemos mostrado que tiene aún sentido atribuir al sistema valores de U y de S, es decir, los valores dados en (4.1). Por supuesto, al disolverse el NaCl sólido, los valores de U y S cambian, pero para cualquier concentración de NaCl disuelto podemos imaginar que la pared se coloca de nuevo sin que U y S varíen; entonces podemos aplicar (4.1). Por lo tanto (4.1) es válida en cualquier etapa del proceso de disolución. Incluso cuando el sistema no está en equilibrio de fases en ausencia de la pared podemos atribuir valores de U y S a la mezcla, que son los valores que asignaríamos si la pared estuviera colocada.

Ahora consideremos sistemas que no estén en equilibrio químico. Supongamos que se mezclan H_2, O_2 y H_2O en estado gaseoso. Si no hay catalizadores y la temperatura es moderada, los gases no reaccionan cuando se mezclan. Podemos usar la primera ley para medir ΔU de la mezcla. También, usando membranas semipermeables (Sec. 3.4), podemos efectuar la mezcla reversiblemente y medir de este modo ΔS para el proceso de mezcla. Por tanto, tiene sentido atribuir valores definidos de U y S a la mezcla, cualquiera que sea su composición. Sin embargo, la mezcla no se encuentra necesariamente en equilibrio químico. Si se añade el catalizador apropiado, los gases reaccionarán, cambiando la composición de la mezcla. En cualquier momento, durante la reacción, podemos retirar el catalizador y detener la reacción. A esta nueva composición podemos dar nuevos valores de U y S a la mezcla. Estos valores pueden determinarse mediante medidas en un proceso de separación reversible.

Concluimos que *se pueden atribuir valores de U y S a un sistema que está en equilibrio térmico y mecánico y tiene composición uniforme en cada fase, aunque el sistema no se encuentre en equilibrio material*. Por supuesto, tales sistemas tienen también valores definidos de P, V y T.

Es posible ir más lejos. Suponga un sistema que no se encuentra en equilibrio térmico y que presenta un gradiente de temperatura de un extremo a otro. Podemos dividir imaginariamente al sistema en secciones de grosor infinitesimal, de forma que la temperatura dentro de cada sección sea esencialmente constante. Por tanto se pueden asignar valores de las variables termodinámicas (T, P, V, U, S, composición) en cada sección. El valor total de S y U del sistema es la suma de sus valores en las secciones. Como la termodinámica es una ciencia macroscópica, cada sección delgada debe contener suficiente número de moléculas para que tenga sentido atribuirlas una propiedad macroscópica como la temperatura. El número de moléculas en cada sección debería ser muchísimo mayor que 1, pero también muchísimo menor que 10^{23}. En un sistema con un gradiente de concentración, puede llevarse a cabo una división en pequeñas partes similar.

4.3 ENTROPÍA Y EQUILIBRIO

Considere un sistema *aislado* que no esté en equilibrio material. Las reacciones químicas espontáneas, o el transporte de materia entre fases que ocurran en este sistema, son procesos irreversibles que aumentan la entropía. Estos procesos continúan hasta que la entropía del sistema alcanza su valor máximo. Una vez que S

es máxima, cualquier proceso posterior sólo puede disminuir la entropía, lo que va en contra de la segunda ley. El criterio de equilibrio en un sistema *aislado* es la maximización de la entropía del sistema.

Cuando tratamos el equilibrio material de un sistema cerrado, el sistema ordinariamente no está aislado. En cambio, puede intercambiar calor y trabajo con sus alrededores. Bajo estas condiciones, podemos tomar el sistema más el medio circundante con el que interacciona como un sistema aislado, y *la condición para el equilibrio material en el sistema es la maximización de la entropía total del sistema más la de su entorno*:

$$S_{\text{sist}} + S_{\text{ent}} \qquad \text{es máxima en el equilibrio} \qquad \textbf{(4.2)*}$$

Las reacciones químicas y el transporte de materia entre fases continúan en un sistema hasta que $S_{\text{sist}} + S_{\text{ent}}$ es máxima.

En general es más conveniente manejar propiedades del sistema, sin preocuparnos además de los cambios en las propiedades termodinámicas del entorno. Así, aunque el criterio para el equilibrio material (4.2) es perfectamente válido y general, será más útil disponer de un criterio para el equilibrio material que se refiera únicamente a las propiedades termodinámicas del sistema. Puesto que S_{sist} es máxima en el equilibrio sólo para un sistema aislado, la consideración de la entropía del sistema no nos proporciona un criterio de equilibrio. Debemos buscar otra función de estado del sistema para encontrar un criterio de equilibrio.

El equilibrio químico se estudia generalmente bajo uno de dos tipos de condiciones. En las reacciones en las que intervienen gases, los productos químicos se introducen generalmente en un recipiente de volumen constante, y se permite que el sistema alcance el equilibrio a T y V constantes en un baño a T constante. En las reacciones en disoluciones líquidas, el sistema se mantiene generalmente a la presión atmosférica, y alcanza el equilibrio a T y P constantes.

Para encontrar criterios de equilibrio en estas condiciones, consideremos la Figura 4.2. El sistema cerrado a temperatura T está inmerso en un baño también a T. El sistema y el entorno están aislados del resto del mundo. El sistema no está en equilibrio material, pero está en equilibrio térmico y mecánico. El entorno está en equilibrio material, térmico y mecánico. Sistema y alrededores pueden intercambiar energía (como calor y trabajo), pero no materia. Supongamos que en el sistema ocurre una reacción química o un transporte de materia entre fases o ambas a velocidades suficientemente pequeñas para mantener el equilibrio térmico y mecánico. Supongamos que una cantidad de calor dq_{sist} fluye hacia el sistema como resultado de los cambios que ocurren en el sistema durante un período de tiempo infinitesimal. Por ejemplo, si tiene lugar una reacción química endotér-

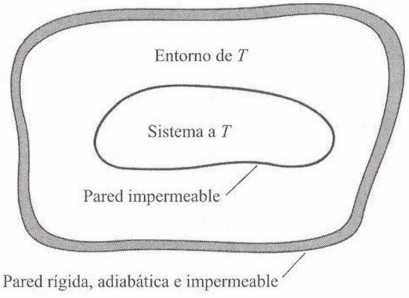


FIGURA 4.2
Un sistema que está en equilibrio térmico y mecánico, pero no en equilibrio material.

mica, dq_{sist} es positivo. Como el sistema y el entorno están aislados del resto del mundo, tenemos

$$dq_{ent} = -dq_{sist} \tag{4.3}$$

Como la reacción química o el transporte de materia dentro del sistema en no-equilibrio es irreversible, dS_{univ} debe ser positiva [Ec. (3.39)]:

$$dS_{univ} = dS_{sist} + dS_{ent} > 0 \tag{4.4}$$

para el proceso. (Recuerde de la Sección 4.2 que tiene sentido asignar una entropía a un sistema que no se encuentra en equilibrio material.) El entorno está en equilibrio termodinámico a lo largo de todo el proceso. Por tanto, en lo que concierne al entorno, la transferencia de calor es reversible, y [Ec. (3.20)]

$$dS_{ent} = dq_{ent}/T \tag{4.5}$$

Sin embargo, el sistema no está en equilibrio termodinámico, y el proceso implica un cambio irreversible en el sistema. Por tanto, $dS_{sist} \neq dq_{sist}/T$. Las Ecuaciones (4.3) a (4.5) dan $dS_{sist} > -dS_{ent} = -dq_{ent}/T = dq_{sist}/T$. Por tanto,

$$dS_{sist} > dq_{sist}/T$$

$$dS > dq_{irrev}/T \qquad \text{sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico} \tag{4.6}$$

donde hemos omitido el subíndice «sist» en S y q, ya que, por convenio, los símbolos sin subíndice se refieren al sistema. [Nótese que la condición de equilibrio térmico y mecánico en (4.6) no significa necesariamente que T y P se mantengan constantes. Por ejemplo, una reacción exotérmica puede elevar la temperatura del sistema y del entorno, pero el equilibrio térmico puede mantenerse con tal que la reacción sea extremadamente lenta.]

Cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio material, cualquier proceso infinitesimal es un cambio de un sistema en equilibrio a uno infinitesimalmente próximo al equilibrio, y por lo tanto es un proceso reversible. Así, en el equilibrio material se tiene

$$dS = dq_{rev}/T \tag{4.7}$$

Combinando (4.7) y (4.6) obtenemos

$$dS \geq \frac{dq}{T} \qquad \text{cambio material, sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico} \tag{4.8}$$

donde el signo de igualdad es cierto sólo si el sistema está en equilibrio material. Para un proceso reversible, dS es igual a dq/T. Para una reacción química irreversible o un cambio de fase irreversible, dS es mayor que dq/T, debido al desorden adicional creado en el sistema por el cambio material irreversible.

La primera ley para un sistema cerrado es $dq = dU - dw$. Multiplicando (4.8) por T (que es positiva) obtenemos $dq \leq T\,dS$. Por tanto, para un sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico, tenemos $dU - dw \leq T\,dS$ o

$$dU \leq T\,dS + dw \qquad \text{cambio material, sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico} \tag{4.9}$$

donde el signo igual se aplica sólo en el equilibrio material.

LAS FUNCIONES DE GIBBS Y DE HELMHOLTZ

Usaremos ahora la relación (4.9) para deducir las condiciones de equilibrio material en términos de funciones de estado del sistema. Primero examinaremos el equilibrio material en un sistema que se mantiene a T y V constantes. En este caso, $dV = 0$ y $dT = 0$ a lo largo de la aproximación irreversible al equilibrio. La desigualdad (4.9) implica a dS y dV, como $dw = -P\,dV$ si sólo hay trabajo P-V. Para introducir dT en (4.9), sumamos y restamos $S\,dT$ a la derecha. Nótese que $S\,dT$ tiene dimensiones de entropía por temperatura, las mismas dimensiones que el término $T\,dS$ que aparece en (4.9), por lo tanto está permitido sumar y restar $S\,dT$. Tenemos

$$dU \leq T\,dS + S\,dT - S\,dT + dw \tag{4.10}$$

La relación diferencial $d(uv) = u\,dv + v\,du$ [Ec. (1.28)] da $d(TS) = T\,dS + S\,dT$, y la Ecuación (4.10) se convierte en

$$dU \leq d(TS) - S\,dT + dw \tag{4.11}$$

La relación $d(u + v) = du + dv$ [Ec. (1.28)] proporciona $dU - d(TS) = d(U - TS)$ y (4.11) se transforma en

$$d(U - TS) \leq -S\,dT + dw \tag{4.12}$$

Si el sistema sólo puede realizar trabajo P-V, entonces $dw = -P\,dV$ (usamos dw_{rev}, ya que suponemos equilibrio mecánico). Se tiene

$$d(U - TS) \leq -S\,dT - P\,dV \tag{4.13}$$

A T y V constantes, tenemos $dT = 0 = dV$, y (4.13) toma la forma

$$d(U - TS) \leq 0 \qquad \begin{array}{l} T \text{ y } V \text{ constantes, sistema cerrado} \\ \text{en equilibrio térmico y mecánico,} \\ \text{trabajo } P\text{-}V \text{ solamente} \end{array} \tag{4.14}$$

donde la igualdad se cumple en el equilibrio material.

Por tanto, para un sistema cerrado mantenido a T y V constantes, la función de estado $U - TS$ disminuye continuamente durante los procesos espontáneos e irreversibles de una reacción química o del transporte de materia entre fases hasta que se alcanza el equilibrio material. En el equilibrio material, $d(U - TS)$ es igual a cero, y $U - TS$ ha alcanzado un mínimo. Cualquier cambio espontáneo fuera del equilibrio a T y V constantes (en cualquier dirección) aumentaría $U - TS$, lo que significaría, recorriendo en sentido contrario las ecuaciones anteriores desde (4.14) a (4.4), una disminución de $S_{univ} = S_{sist} + S_{ent}$. Esta disminución viola la segunda ley. La aproximación y obtención del equilibrio material es una consecuencia de la segunda ley.

La condición para el equilibrio material en un sistema cerrado capaz de efectuar sólo trabajo P-V mantenido a T y V constantes es la minimización de la función de estado del sistema $U - TS$. Esta función se llama **energía libre de**

Helmholtz, energía de Helmholtz, función de Helmholtz o **función de trabajo**, y se representa por A:

$$A \equiv U - TS \qquad \textbf{(4.15)}*$$

Ahora consideremos el equilibrio material a T y P constantes, $dP = 0$, $dT = 0$. Para introducir dP y dT en (4.9) con $dw = -P\,dV$, sumamos y restamos $S\,dT$ y $V\,dP$:

$$\begin{aligned} dU &\leq T\,dS + S\,dT - S\,dT - P\,dV + V\,dP - V\,dP \\ dU &\leq d(TS) - S\,dT - d(PV) + V\,dP \\ d(U + PV - TS) &\leq -S\,dT + V\,dP \\ d(H - TS) &\leq -S\,dT + V\,dP \end{aligned}$$

En consecuencia, para un cambio material a T y P constantes en un sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico y capaz de efectuar únicamente trabajo P-V, tenemos

$$d(H - TS) \leq 0 \qquad T \text{ y } P \text{ constantes} \qquad (4.16)$$

donde la igualdad se cumple para el equilibrio material.

Así, la función de estado $H - TS$ disminuye continuamente durante los cambios materiales a P y T constantes hasta que se alcanza el equilibrio. La condición del equilibrio material a T y P constantes en un sistema cerrado en el que sólo se efectúa trabajo P-V es la minimización de la función de estado $H - TS$. Esta función de estado se llama **función de Gibbs, energía de Gibbs** o **energía libre de Gibbs**, y se representa como G:

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS \qquad \textbf{(4.17)}*$$

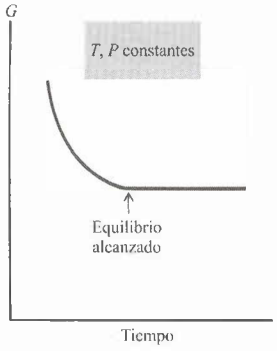


FIGURA 4.3
Para un sistema cerrado con trabajo P-V solamente, la energía de Gibbs se minimiza si se alcanza el equilibrio a T y P constantes.

G disminuye durante la aproximación al equilibrio a T y P constantes, alcanzando su valor mínimo en el equilibrio (Fig. 4.3). Al disminuir G en un sistema a T y P constantes, S_{univ} aumenta [véase Ec. (4.21)]. Como U, V y S son extensivas, G es extensiva.

Tanto A como G tienen unidades de energía (J o cal). Sin embargo no son energías en el sentido de su conservación. $G_{sist} + G_{ent}$ no tiene que mantenerse constante a lo largo de un proceso, ni tampoco $A_{sist} + A_{ent}$ permanece constante. Obsérvese que A y G se definen para cualquier sistema en el que se puedan asignar valores significativos a U, T, S, P y V, y no solamente para sistemas que se mantengan a T y V o a T y P constantes.

En resumen, hemos visto que

En un sistema cerrado, capaz de efectuar sólo trabajo P-V, las condiciones de equilibrio material para T y V constantes es la minimización de la función de Helmholtz A, y las condiciones de equilibrio material para T y P constantes es la minimización de la función de Gibbs G:

$$dA = 0 \qquad \text{en equilibrio, } T \text{ y } V \text{ constantes} \qquad \textbf{(4.18)}*$$

$$dG = 0 \qquad \text{en equilibrio, } T \text{ y } P \text{ constantes} \qquad \textbf{(4.19)}*$$

donde dG es la variación infinitesimal de G debido a una cantidad infinitesimal de reacción química o cambio de fase a T y P constantes.

EJEMPLO 4.1

ΔG y ΔA para un cambio de fase

Calcule ΔG y ΔA para la vaporización de 1,00 mol de H_2O a 1,00 atm y 100 °C. Use los datos del Problema 2.48.

Tenemos $G \equiv H - TS$. Para este proceso, T es constante y $\Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - TS_2 - (H_1 - TS_1) = \Delta H - T\Delta S$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad T \text{ constante} \tag{4.20}$$

El proceso es reversible e isotérmico, por tanto $dS = dq/T$ y $\Delta S = q/T$. Como P es constante y sólo se realiza trabajo P-V, tenemos $\Delta H = q_P = q$. Por tanto, de (4.20) se obtiene $\Delta G = q - T(q/T) = 0$. El resultado $\Delta G = 0$ tiene sentido porque un proceso reversible (equilibrio) en un sistema a T y P constantes cumple $dG = 0$ [Ec. (4.19)].

A partir de $A \equiv U - TS$, obtenemos $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ a T constante. Usando $\Delta U = q + w$ y $\Delta S = q/T$ se llega a $\Delta A = q + w - q = w$. El trabajo P-V es reversible a presión constante, así que $w = -\int_1^2 P\,dV = -P\Delta V$. A partir de la densidad a 100 °C en el Problema 2.48, el volumen molar del agua líquida a 100 °C es 18,8 cm^3/mol. Podemos estimar con exactitud el volumen molar V_m del gas a partir de la ley de los gases ideales: $V_m = RT/P = 30{,}6 \times 10^3$ cm^3/mol. Por tanto, $\Delta V = 30{,}6 \times 10^3$ cm^3 y $w = (-30{,}6 \times 10^3$ cm^3 atm)(8,314 J)/(82,06 cm^3 atm) = −3,10 kJ = ΔA.

EJERCICIO. Calcule ΔG y ΔA para la congelación de 1,00 mol de H_2O a 0 °C y 1 atm. Use los datos del Problema 2.48. (*Respuesta*: 0, $-0{,}16_5$ J.)

¿Cuál es la relación entre la condición de equilibrio de la minimización de G a P y T constantes y la condición de equilibrio de la maximización de S_{univ}? Considere un sistema en equilibrio térmico y mecánico que experimenta una reacción química irreversible o un cambio de fase a T y P constantes. Como el entorno sufre un proceso reversible isotérmico, $\Delta S_{ent} = q_{ent}/T = -q_{sist}/T$. Como P es constante, $q_{sist} = \Delta H_{sist}$ y $\Delta S_{ent} = -\Delta H_{sist}/T$. Tenemos $\Delta S_{univ} = \Delta S_{ent} + \Delta S_{sist}$ y

$$\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sist}/T + \Delta S_{sist} = -(\Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist})/T = -\Delta G_{sist}/T$$

$$\Delta S_{univ} = -\Delta G_{sist}/T \quad \text{sistema cerrado, } T \text{ y } P \text{ constantes, sólo trabajo } P\text{-}V \tag{4.21}$$

donde se ha usado (4.20). *La disminución de G_{sist} a medida que el sistema evoluciona hacia el equilibrio a T y P constantes corresponde a un aumento proporcional de S_{univ}*. La espontaneidad de la reacción se favorece teniendo ΔS_{sist} positivo y teniendo ΔS_{ent} positivo. Teniendo ΔH_{sist} negativo (una reacción exotérmica) se favorece la espontaneidad de la reacción, porque el calor transferido al entorno aumenta la entropía del entorno ($\Delta S_{ent} = -\Delta H_{sist}/T$).

Los nombres «función de trabajo» y «energía libre de Gibbs» tienen el siguiente origen. Suprimamos la restricción de que sólo se puede efectuar trabajo P-V. De (4.12) tenemos que en un sistema cerrado en equilibrio térmico y mecá-

nico, $dA \leq -S\,dT + dw$. Para un proceso a temperatura constante en tal sistema, $dA \leq dw$. En un proceso isotérmico finito, $\Delta A \leq w$. Nuestro convenio es que w es el trabajo efectuado *sobre* el sistema. El trabajo w_{por} hecho *por* el sistema sobre el entorno es $w_{por} = -w$, y $\Delta A \leq -w_{por}$ en un proceso isotérmico. Al multiplicar una desigualdad por -1 se invierte el sentido de la desigualdad; por tanto,

$$w_{por} \leq -\Delta A \qquad T \text{ constante, sistema cerrado} \tag{4.22}$$

El término «función de trabajo» (*Arbeitsfunktion*) para A se obtiene de (4.22). El trabajo hecho por el sistema en un proceso isotérmico es menor o igual que la variación de la función de estado A cambiada de signo. La igualdad en (4.22) se cumple para un proceso reversible. Además, $-\Delta A$ es una cantidad fija para un cambio de estado dado. Por tanto, el máximo trabajo producido por un sistema cerrado mediante un proceso *isotérmico* entre dos estados dados se obtiene cuando el proceso se realiza reversiblemente.

Nótese que el trabajo w_{por} realizado por un sistema puede ser mayor o menor que $-\Delta U$, la disminución de energía interna del sistema. Para cualquier proceso en un sistema cerrado, $w_{por} = -\Delta U + q$. El calor q que fluye hacia el sistema es la fuente de energía que hace que w_{por} difiera de $-\Delta U$. Recuérdese que en el ciclo de Carnot, $\Delta U = 0$ y $w_{por} > 0$.

Ahora examinemos G. A partir de $G = A + PV$, tenemos $dG = dA + P\,dV + V\,dP$, y usando (4.12) para dA resulta $dG \leq -S\,dT + dw + P\,dV + V\,dP$ en un sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico. Para un proceso a T y P constantes en tal sistema,

$$dG \leq dw + P\,dV \qquad T \text{ y } P \text{ constantes, sistema cerrado} \tag{4.23}$$

Dividamos el trabajo en trabajo P-V y trabajo que no sea P-V, $w_{no\text{-}P\text{-}V}$. (El tipo más corriente de $w_{no\text{-}P\text{-}V}$ es el trabajo eléctrico.) Si el trabajo P-V se realiza de forma mecánicamente reversible, entonces $dw = -P\,dV + dw_{no\text{-}P\text{-}V}$; la Ecuación (4.23) se transforma en $dG \leq dw_{no\text{-}P\text{-}V}$ o $\Delta G \leq w_{no\text{-}P\text{-}V} = -w_{por,no\text{-}P\text{-}V}$. Por tanto,

$$\Delta G \leq w_{no\text{-}P\text{-}V} \text{ y } w_{por,no\text{-}P\text{-}V} \leq -\Delta G \qquad T \text{ y } P \text{ constantes, sistema cerrado} \tag{4.24}$$

Para un cambio reversible, la igualdad es válida y $w_{por,no\text{-}P\text{-}V} = -\Delta G$. En muchos casos (por ejemplo, una pila, un organismo vivo), el trabajo de expansión P-V no es trabajo útil, pero $w_{por,no\text{-}P\text{-}V}$ sí lo es. La cantidad $-\Delta G$ *es igual al máximo trabajo posible de no expansión,* $w_{por,no\text{-}P\text{-}V}$, *producido por un sistema en un proceso a* T *y* P *constantes.* De aquí el término «energía libre». (Por supuesto, en un sistema con trabajo P-V únicamente, $dw_{por,no\text{-}P\text{-}V} = 0$ y $dG = 0$ en un proceso reversible, isotérmico e isobárico.) Ejemplos de trabajo de no expansión en sistemas biológicos son el trabajo de contracción de los músculos y la transmisión de impulsos nerviosos (Sec. 14.16).

Resumen. La maximización de S_{univ} lleva a las siguientes condiciones de equilibrio. Cuando un sistema cerrado capaz de realizar únicamente trabajo P-V se mantiene a T y V constantes, la condición para el equilibrio material (es decir, equilibrio de fases y equilibrio químico) es que la función de Helmholtz, A (definida por $A \equiv U - TS$), se minimice. Cuando el sistema se mantiene a T y P constantes, la condición de equilibrio material es la minimización de la función de Gibbs, $G \equiv H - TS$.

4.5 RELACIONES TERMODINÁMICAS PARA UN SISTEMA EN EQUILIBRIO

En la sección anterior hemos introducido dos nuevas funciones de estado termodinámicas, A y G. Aplicaremos las condiciones del equilibrio material (4.18) y (4.19) de la Sección 4.7. Antes de hacerlo, investigaremos las propiedades de A y G. De hecho, en esta sección consideraremos el tema más amplio de las relaciones termodinámicas entre todas las funciones de estado en sistemas en equilibrio. Como un sistema que experimenta un proceso reversible pasa sólo a través de estados de equilibrio, consideraremos procesos reversibles en esta sección.

Ecuaciones básicas. Todas las relaciones termodinámicas entre funciones de estado pueden obtenerse a partir de seis ecuaciones básicas. La primera ley para un sistema cerrado es $dU = dq + dw$. Si sólo es posible trabajo P-V y si el trabajo es reversible, entonces $dw = dw_{rev} = -P\,dV$. Para un proceso reversible, la relación $dS = dq_{rev}/T$ [Ec. (3.20)] proporciona $dq = dq_{rev} = T\,dS$. Por tanto, en estas condiciones, $dU = T\,dS - P\,dV$. Esta es la primera ecuación básica; combina la primera y la segunda ley. Las siguientes tres ecuaciones básicas son las definiciones de H, A y G [Ecs. (2.45), (4.15) y (4.17)]. Finalmente, tenemos las ecuaciones de C_P y C_V, $C_V = dq_V/dT = (\partial U/\partial T)_V$ y $C_P = dq_P/dT = (\partial H/\partial T)_P$ [Ecs. (2.51) a (2.53)]. Las seis ecuaciones básicas son

$$dU = T\,dS - P\,dV \qquad \text{sistema cerrado, proceso reversible, sólo trabajo } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.25)*}$$

$$H \equiv U + PV \qquad \textbf{(4.26)*}$$

$$A \equiv U - TS \qquad \textbf{(4.27)*}$$

$$G \equiv H - TS \qquad \textbf{(4.28)*}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \text{sistema cerrado en equilibrio, sólo trabajo } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.29)*}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \text{sistema cerrado en equilibrio, sólo trabajo } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.30)*}$$

Las capacidades caloríficas C_V y C_P tienen expresiones alternativas que son también ecuaciones básicas. Considere un flujo reversible de calor acompañado por un cambio de temperatura dT. Por definición, $C_X = dq_X/dT$, donde X es la variable (P o V) que se mantiene constante. Pero $dq_{rev} = T\,dS$, y se tiene $C_X = T\,dS/dT$, donde dS/dT se obtiene a X constante. Sustituyendo X por V y P, tenemos

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \qquad \text{sistema cerrado en equilibrio} \qquad \textbf{(4.31)*}$$

Las capacidades caloríficas C_P y C_V son propiedades clave, ya que nos permiten calcular las velocidades de variación de U, H y S con respecto a la temperatura [Ecs. (4.29) a (4.31)].

La relación $dU = T\,dS - P\,dV$ en (4.25) es válida para un proceso reversible en un sistema cerrado. Consideremos procesos que cambian la composición del sistema. Hay dos formas de cambiar la composición. En primer lugar, uno puede

añadir o retirar una o más sustancias. Sin embargo, el requisito de un sistema cerrado ($dU \neq dq + dw$ para un sistema abierto) excluye la adición o eliminación de materia. En segundo lugar, la composición puede variar debido a reacciones químicas o a transporte de materia de una fase a otra en el sistema. La forma habitual de llevar a cabo una reacción química consiste en mezclar los productos químicos y permitirles alcanzar el equilibrio. Esta reacción química espontánea es irreversible, ya que el sistema pasa a través de estados de no equilibrio. El requisito de reversibilidad ($dq \neq T\,dS$ para un cambio químico irreversible) excluye una reacción química realizada de forma habitual. De igual modo, si ponemos varias fases juntas y permitimos que alcancen el equilibrio, tenemos un cambio irreversible en la composición. Por ejemplo, si arrojamos un puñado de sal en agua, el proceso de disolución pasa por estados de no equilibrio y es irreversible. La ecuación $dU = T\,dS - P\,dV$ no puede aplicarse a tales procesos irreversibles en un sistema cerrado.

Podemos, si queremos, realizar un cambio reversiblemente en la composición de un sistema cerrado. Si comenzamos con un sistema que se encuentra inicialmente en equilibrio material y variamos reversiblemente la temperatura o la presión, obtenemos, por lo general, un desplazamiento de la posición de equilibrio, y este desplazamiento es reversible. Por ejemplo, si tenemos una mezcla en equilibrio de N_2, H_2 y NH_3 (junto con un catalizador) y lenta y reversiblemente variamos T o P, la posición del equilibrio químico se desplaza. Este cambio de composición es reversible, porque el sistema cerrado sólo pasa a través de estados de equilibrio. Para este tipo de cambios de composición se puede aplicar $dU = T\,dS - P\,dV$.

En esta sección sólo se estudian procesos reversibles en sistemas cerrados. Por lo general, se fija la composición del sistema, pero las ecuaciones de esta sección también se aplican a procesos en los que la composición del sistema cerrado cambia reversiblemente, de forma que el sistema transcurra exclusivamente a través de estados de equilibrio.

Las ecuaciones de Gibbs. Ahora obtendremos las expresiones para dH, dA y dG, que corresponden a $dU = T\,dS - P\,dV$ [Ec. (4.25)] para dU. A partir de $H \equiv U + PV$ y $dU = T\,dS - P\,dV$, tenemos

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + P\,dV + V\,dP = \\ &= (T\,dS - P\,dV) + P\,dV + V\,dP \\ dH &= T\,dS + V\,dP \end{aligned} \tag{4.32}$$

De forma similar,

$$\begin{aligned} dA &= d(U - TS) = dU - T\,dS - S\,dT = T\,dS - P\,dV - T\,dS - S\,dT = \\ &= -S\,dT - P\,dV \\ dG &= d(H - TS) = dH - T\,dS - S\,dT = T\,dS + V\,dP - T\,dS - S\,dT = \\ &= -S\,dT + V\,dP \end{aligned}$$

donde se ha usado (4.32).

Reuniendo las expresiones para dU, dH, dA y dG, tenemos:

$$\left.\begin{aligned} dU &= T\,dS - P\,dV \\ dH &= T\,dS + V\,dP \\ dA &= -S\,dT - P\,dV \\ dG &= -S\,dT + V\,dP \end{aligned}\right\} \text{sistema cerrado, proceso reversible, sólo trabajo } P\text{-}V$$

(4.33)*
(4.34)
(4.35)
(4.36)*

Estas son las **ecuaciones de Gibbs**. La primera puede escribirse a partir de la primera ley $dU = dq + dw$ y el conocimiento de las expresiones de dw_{rev} y dq_{rev}. Las otras tres se obtienen fácilmente a partir de la primera mediante las definiciones de H, A y G. Por tanto no es necesario memorizarlas. La expresión de dG se usa con tanta frecuencia que se ahorra tiempo memorizándola.

La ecuación de Gibbs $dU = T\,dS - P\,dV$ implica que U se considera como una función de las variables S y V. A partir de $U = U(S, V)$, tenemos [Ec. (1.30)]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Como dS y dV son arbitrarias e independientes entre sí, comparando esta ecuación con $dU = T\,dS - P\,dV$, resulta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{4.37}$$

Una forma rápida de obtener estas ecuaciones es primero hacer $dV = 0$ en $dU = T\,dS - P\,dV$ para dar $(\partial U/\partial S)_V = T$, y hacer luego $dS = 0$ en $dU = T\,dS - P\,dV$ para obtener $(\partial U/\partial V)_S = -P$. [Nótese de la primera ecuación en (4.37) que un aumento en la energía interna a volumen constante aumentará siempre la entropía.] Las otras tres ecuaciones de Gibbs (4.34) a (4.36) proporcionan de manera similar $(\partial H/\partial S)_P = T$, $(\partial H/\partial P)_S = V$, $(\partial A/\partial T)_V = -S$, $(\partial A/\partial V)_T = -P$, y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{4.38}$$

Nuestro objetivo es ser capaces de expresar cualquier propiedad termodinámica de un sistema en equilibrio en función de cantidades fácilmente medibles. *El poder de la termodinámica es permitir que propiedades que son difíciles de medir puedan expresarse en términos de magnitudes fácilmente medibles.* Las propiedades fácilmente medibles que más se usan con este fin son [Ecs. (1.43) y (1.44)]:

$$C_P(T, P), \qquad \alpha(T, P) \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \kappa(T, P) \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \textbf{(4.39)*}$$

Como son funciones de estado, son funciones de T, de P y de la composición. Estamos considerando principalmente sistemas de composición constante, por tanto omitimos la dependencia respecto a la composición. Nótese que α y κ pueden hallarse a partir de la ecuación de estado $V = V(T, P)$ si ésta es conocida.

La relación de reciprocidad de Euler. Para relacionar una propiedad deseada con C_P, α y κ se usan las ecuaciones básicas (4.25) a (4.31) e identidades matemáticas entre derivadas parciales. Antes de continuar, hay otra identidad entre derivadas parciales que necesitamos. Si z es una función de x e y, entonces [Ec. (1.30)]

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \equiv M\,dx + N\,dy \tag{4.40}$$

donde definimos las funciones M y N como

$$M \equiv (\partial z/\partial x)_y, \qquad N \equiv (\partial z/\partial y)_x \tag{4.41}$$

De la Ecuación (1.36), el orden de las derivadas parciales carece de importancia:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) \tag{4.42}$$

Por tanto, si $dz = M\,dx + N\,dy$, las Ecuaciones (4.40) a (4.42) proporcionan

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{4.43}*$$

La Ecuación (4.43) es la **relación de reciprocidad de Euler**.

Relaciones de Maxwell. La ecuación de Gibbs (4.33) para dU es

$$dU = T\,dS - P\,dV = M\,dx + N\,dy, \qquad \text{donde } M \equiv T,\ N \equiv -P,\ x \equiv S,\ \text{y} \equiv V$$

De la relación de Euler $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$ se obtiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left[\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right]_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Aplicando la relación de Euler a las otras tres ecuaciones de Gibbs, resultan tres relaciones termodinámicas más. Encontramos (Prob. 4.5):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{4.44}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{4.45}$$

Estas son las **relaciones de Maxwell** (por James Clerk Maxwell, uno de los físicos más importantes del siglo XIX). Las dos primeras relaciones de Maxwell no se usan mucho. Las dos últimas son muy valiosas, pues relacionan las variaciones isotérmicas de la entropía respecto a la presión y el volumen con propiedades medibles.

Las ecuaciones en 4.45 son ejemplos de las poderosas e importantes relaciones que nos da la termodinámica. Supongamos que queremos conocer el efecto

de una variación isotérmica de la presión sobre la entropía de un sistema. No podemos disponer de un medidor de entropía para medir S a medida que P varía. Sin embargo, la relación $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ en (4.45) nos indica que todo lo que debemos hacer es medir la velocidad de variación del volumen del sistema con la temperatura a P constante, y esta sencilla medida nos permite calcular la velocidad de variación de la entropía del sistema con respecto a la presión a T constante.

Dependencia de las funciones de estado respecto a *T*, *P* y *V*. Estudiaremos ahora la dependencia de U, H, S y G con las variables del sistema. Las variables independientes más comunes son T y P. Relacionaremos las variaciones de H, S y G respecto a P y T con las cantidades directamente medibles C_P, α y κ. Para U, la cantidad $(\partial U/\partial V)_T$ aparece con más frecuencia que $(\partial U/\partial P)_T$, de forma que discutiremos las variaciones de U con la temperatura y el volumen.

Dependencia de *U* respecto al volumen. Queremos hallar $(\partial U/\partial V)_T$. La Ecuación de Gibbs (4.33) nos da $dU = T\,dS - P\,dV$. La derivada parcial $(\partial U/\partial V)_T$ corresponde a un proceso isotérmico. Para un proceso isotérmico, la ecuación $dU = T\,dS - P\,dV$ se convierte en

$$dU_T = T\,dS_T - P\,dV_T \tag{4.46}$$

donde el subíndice T indica que los cambios infinitesimales dU, dS y dV son para un proceso a T constante. Como lo que queremos es $(\partial U/\partial V)_T$, dividimos (4.46) por dV_T, el cambio infinitesimal de volumen a T constante, para obtener

$$\frac{dU_T}{dV_T} = T\frac{dS_T}{dV_T} - P$$

De acuerdo con la definición de la derivada parcial, la cantidad dU_T/dV_T es la derivada parcial $(\partial U/\partial V)_T$, y se tiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Aplicando la relación de reciprocidad de Maxwell (4.43) a la ecuación de Gibbs $dA = -S\,dT - P\,dV$ [(Ec. (4.35)] obtenemos la relación de Maxwell $(\partial S/\partial V)_T =$ $= (\partial P/\partial T)_V$ [Ec. (4.45)]. Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{\alpha T}{\kappa} - P \tag{4.47}$$

donde se ha usado $(\partial P/T)_V = \alpha/\kappa$ [Ec. (1.45)]. La Ecuación 4.47 es la expresión buscada para $(\Delta U/\Delta V)_T$ en función de propiedades fácilmente medibles.

Dependencia de *U* respecto a la temperatura. La ecuación básica (4.29) es la relación deseada: $(\partial U/\partial T)_V = C_V$.

Dependencia de *H* respecto a la temperatura. La ecuación básica (4.30) es la relación deseada: $(\partial H/\partial T)_P = C_P$.

Dependencia de *H* respecto a la presión. Queremos $(\partial H/\partial P)_T$. Partiendo de la ecuación de Gibbs $dH = T\,dS + V\,dP$ [Ec. (4.34)], imponiendo la condición de T constante y dividiendo por dP_T, obtenemos $dH_T/dP_T = T\,dS_T/dP_T + V$, o

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Aplicando la relación de reciprocidad de Euler a $dG = -S\,dT + V\,dP$ nos da $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ [Ec. (4.45)]. Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -TV\alpha + V \tag{4.48}$$

Dependencia de *S* respecto a la temperatura. La ecuación básica para C_P (4.31) es la relación que buscamos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{4.49}$$

Dependencia de *S* respecto a la presión. La relación de reciprocidad de Euler aplicada a la ecuación de Gibbs $dG = -S\,dT + V\,dP$ nos da

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V \tag{4.50}$$

como ya se ha señalado en la Ecuación (4.45).

Dependencia de *G* respecto a la temperatura y a la presión. En $dG = -S\,dT + V\,dP$ ponemos $dP = 0$ para obtener $(\partial G/\partial T)_P = -S$. En $dG = -S\,dT + V\,dP$ ponemos $dT = 0$ para obtener $(\partial G/\partial P)_T = V$. Por tanto [Ec. (4.38)],

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{4.51}$$

Resumen de la dependencia de las funciones de estado respecto a *T*, *P* y *V*. Para hallar $(\partial/\partial P)_T$, $(\partial/\partial V)_T$, $(\partial/\partial T)_V$ o $(\partial/\partial T)_P$ de U, H, A o G, se toma primero la ecuación de Gibbs correspondiente a dU, dH, dA o dG [Ecs. (4.33) a (4.36)], se impone la condición de T, V o P constante, se divide por dP_T, dV_T, dT_V o dT_P, y en caso necesario, se usa una de las relaciones de Maxwell (4.45) o las relaciones para capacidades caloríficas (4.31) para eliminar $(\partial S/\partial V)_T$, $(\partial S/\partial P)_T$, $(\partial S/\partial T)_V$ o $(\partial S/\partial T)_P$. Para encontrar $(\partial U/\partial T)_V$ y $(\partial H/\partial T)_P$ es más rápido escribir simplemente las ecuaciones de C_V y C_P (4.29) y (4.30).

Cuando se derivan identidades termodinámicas, es útil recordar que las dependencias de S con T [las derivadas $(\partial S/\partial T)_P$ y $(\partial S/\partial T)_V$] se relacionan con C_P y C_V [Ec. (4.31)] y las dependencias de S con el volumen y la presión [las derivadas $(\partial S/\partial P)_T$ y $(\partial S/\partial V)_T$] vienen dadas por las relaciones de Maxwell (4.45). No es necesario memorizar (4.45), ya que puede deducirse fácilmente a partir de las ecuaciones de Gibbs para dA y dG utilizando la relación de reciprocidad de Euler.

Como recordatorio, las ecuaciones de esta sección se aplican a un sistema cerrado de composición fija y también a sistemas cerrados en los que la composición cambia reversiblemente.

Magnitud de las dependencias de *U, H, S* y *G* con *T, P* y *V*. Tenemos que $(\partial U_m/\partial T)_V = C_{V,m}$ y $(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m}$. Las capacidades caloríficas $C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ son siempre positivas y generalmente no son pequeñas. Por tanto, U_m y H_m aumentan rápidamente con la temperatura (Fig. 5.11). Una excepción es a muy baja temperatura, ya que $C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ tienden a cero a medida que T tiende al cero absoluto (Secs. 2.11 y 5.7).

Utilizando (4.47) y datos experimentales típicos, se encuentra que $(\Delta U/\Delta V)_T$ (que es una medida de la fuerza de las interacciones moleculares) es cero para gases ideales, pequeña para gases reales a presiones bajas y moderadas, grande para gases a alta presión y muy grande para sólidos y líquidos.

Utilizando (4.48) y datos experimentales típicos (Prob. 4.8), se encuentra que $(\partial H_m/\partial P)_T$ es bastante pequeña en sólidos y líquidos. Es necesario aplicar presiones muy elevadas para producir cambios sustanciales en la energía interna y la entalpía de un sólido o un líquido. Para gases ideales $(\partial H_m/\partial P)_T = 0$ (Prob. 4.21) y para gases reales $(\partial H_m/\partial P)_T$ es generalmente pequeña.

De $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$, se deduce que la entropía S aumenta rápidamente con T (Fig. 5.11).

Tenemos $(\partial S_m/\partial P)_T = -\alpha V_m$. Como se ha señalado en la Sección 1.7, α es algo mayor para los gases que para las fases condensadas. Además, V_m a temperaturas y presiones usuales es alrededor de 10^3 veces mayor para los gases que para sólidos y líquidos. Por tanto, la variación de la entropía con la presión es pequeña para los líquidos y sólidos, pero es importante para los gases. Como α es positiva para los gases, la entropía de un gas disminuye rápidamente al aumentar la presión (y disminuir el volumen); recuerde la Ecuación (3.29) para gases ideales.

Respecto a G, tenemos que $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$. Para sólidos y líquidos, el volumen molar es relativamente pequeño, por lo que G_m para las fases condensadas es poco sensible a cambios moderados en la presión, hecho que tendremos en cuenta a menudo. Para gases, el V_m es grande y G_m aumenta rápidamente al aumentar P (debido principalmente a la disminución de S al aumentar P).

También tenemos $(\partial G/\partial T)_P = -S$. Sin embargo, la termodinámica no define entropías absolutas, sólo diferencias de entropía. La entropía S tiene una constante aditiva arbitraria. Por tanto, $(\partial G/\partial T)_P$ de un sistema no tiene significado físico en termodinámica, y es imposible medir $(\partial G/\partial T)_P$ en un sistema. Sin embargo, de $(\partial G/\partial T)_P = -S$ se obtiene $(\partial \Delta G/\partial T)_P = -\Delta S$. Esta ecuación sí tiene significado físico.

En resumen: para *sólidos* y *líquidos*, los cambios de temperatura afectan significativamente a las propiedades termodinámicas, pero los efectos de la presión son pequeños, excepto si están implicadas variaciones muy grandes de presión. En los *gases* a presiones bajas y moderadas, las variaciones de temperatura influyen de forma significativa en las propiedades termodinámicas y las variaciones de presión sólo tienen efectos significativos en las propiedades que implican la entropía (por ejemplo, en S, A o G), pero generalmente afectan muy ligeramente a las propiedades que no implican la S (por ejemplo U, H o C_P).

Coeficiente de Joule-Thomson. Expresaremos ahora algunas propiedades termodinámicas más en función de cantidades fácilmente medibles. Comenzamos con el coeficiente de Joule-Thomson $\mu_{JT} = (\partial T/\partial P)_H$. La Ecuación (2.65) da $\mu_{JT} = -(\partial H/\partial P)_T/C_P$. Sustituyendo (4.48) por $(\partial H/\partial P)_T$ se obtiene

$$\mu_{JT} = (1/C_P)[T(\partial V/\partial T)_P - V] = (V/C_P)(\alpha T - 1) \tag{4.52}$$

que relaciona μ_{JT} con α y C_P.

Diferencia entre las capacidades caloríficas. La Ecuación (2.60) proporciona $C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P$. Usando $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$ [Ec. (4.47)] se obtiene $C_P - C_V = (\alpha T/\kappa)(\partial V/\partial T)_P$. Utilizando $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ obtenemos

$$C_P - C_V = TV\alpha^2/\kappa \tag{4.53}$$

En fases condensadas (sólidos o líquidos), C_P se mide fácilmente, pero C_V es difícil de medir. La Ecuación (4.53) sirve para calcular C_V a partir del valor medido de C_P.

Nótese lo siguiente: (1) Cuando $T \to 0$, $C_P \to C_V$. (2) Se puede demostrar que la compresibilidad κ es siempre positiva (*Zemansky y Dittman*, sec. 14-9). Por tanto, $C_P \geq C_V$. (3) Si $\alpha = 0$, entonces $C_P = C_V$. El volumen molar a 1 atm del agua líquida alcanza un mínimo a 3,98 °C (Fig. 1.5). En consecuencia, $(\partial V/\partial T)_P = 0$ y $\alpha = 0$ para el agua a esta temperatura. Por tanto, $C_P = C_V$ para el agua a 1 atm y 3,98 °C.

EJEMPLO 4.2

$C_P - C_V$

Para el agua a 30 °C y 1 atm: $\alpha = 3{,}04 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$, $\kappa = 4{,}52 \times 10^{-5}\ \text{atm}^{-1} = 4{,}46 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{N}$, $C_{P,\text{m}} = 17{,}99\ \text{cal/(mol K)}$, $V_\text{m} = 18{,}1\ \text{cm}^3/\text{mol}$. Calcule $C_{V,\text{m}}$ del agua a 30 °C y 1 atm.

Dividiendo (4.53) por el número de moles del agua resulta $C_{P,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = TV_\text{m}\alpha^2/\kappa$. Encontramos:

$$\frac{TV_\text{m}\alpha^2}{\kappa} = \frac{(303\ \text{K})\,(18{,}1 \times 10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1})\,(3{,}04 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1})^2}{4{,}46 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{N}}$$

$$TV_\text{m}\alpha^2/\kappa = 1{,}14\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} = 0{,}27\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$C_{V,\text{m}} = 17{,}72\ \text{cal/(mol K)} \tag{4.54}$$

Para el agua líquida a 1 atm y 30 °C, hay poca diferencia entre $C_{P,\text{m}}$ y $C_{V,\text{m}}$. Esto es debido al valor más bien pequeño de α para el agua a 30 °C; α es cero a 4 °C y aún es pequeño a 30 °C.

EJERCICIO. Para el agua a 95,0 °C y 1 atm: $\alpha = 7{,}232 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$, $\kappa = 4{,}81 \times 10^{-5}\ \text{bar}^{-1}$, $c_P = 4{,}210\ \text{J/(g K)}$ y $\rho = 0{,}96189\ \text{g/cm}^3$. Calcule c_V para el agua a 95,0 °C y 1 atm. [*Respuesta*: 3,794 J/(g K).]

El uso de (4.53) y valores experimentales de $C_{P,\text{m}}$ para calcular $C_{V,\text{m}}$ en sólidos y líquidos proporcionan los siguientes resultados a 25 °C y 1 atm:

Sustancia	Cu(s)	NaCl(s)	I_2(s)	C_6H_6(l)	CS_2(l)	CCl_4(l)
$C_{V,\text{m}}$ [J/(mol K)]	23,8	47,7	48	95	47	91
$C_{P,\text{m}}$ [J/(mol K)]	24,4	50,5	54	136	76	132

$C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ son en general parecidos en los sólidos, pero *muy diferentes en los líquidos.*

$(\partial U/\partial V)_T$ de un gas ideal. Un gas ideal obedece la ecuación de estado $PV = nRT$, mientras que un gas perfecto cumple tanto $PV = nRT$ como $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Para un gas ideal, $(\partial P/\partial T)_V = nR/V$, y según la Ecuación (4.47) da $(\partial U/\partial V)_T = nRT/V - P = P - P = 0$.

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 \qquad \text{gas ideal} \tag{4.55}$$

Hemos probado que *todos los gases ideales son perfectos*, de modo que no existe distinción entre un gas ideal y un gas perfecto. De ahora en adelante dejaremos de usar el término «gas perfecto».

$(\partial U/\partial V)_T$ de sólidos, líquidos y gases no ideales. La presión interna $(\partial U/\partial V)_T$ es, como se indicó en la Sección 2.6, una medida de las interacciones intermoleculares en una sustancia. La relación $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$ [Ec. (4.47)] nos permite calcular $(\partial U/\partial V)_T$ a partir de datos experimentales. Para sólidos, los valores típicos $\alpha = 10^{-4.5}$ K^{-1} y $\kappa = 10^{-5.5}$ atm^{-1} (Sec. 1.7) se obtiene a 25 °C y 1 atm:

$$(\partial U/\partial V)_T \approx (10^{-4.5}\ \text{K}^{-1})(300\ \text{K})(10^{5.5}\ \text{atm}) - 1\ \text{atm} \approx 3000\ \text{atm} \approx 300\ \text{J/cm}^3$$

Para líquidos, y usando de nuevo valores típicos de α y κ a 25 °C y 1 atm:

$$(\partial U/\partial V)_T \approx (10^{-3}\ \text{K}^{-1})(300\ \text{K})(10^{4}\ \text{atm}) \approx 3000\ \text{atm} \approx 300\ \text{J/cm}^3$$

Los valores grandes de $(\partial U/\partial V)_T$ indican fuerzas intermoleculares importantes en sólidos y líquidos.

EJEMPLO 4.3

$(\partial U/\partial V)_T$

Calcule $(\partial U/\partial V)_T$ para el N_2 en estado gaseoso a 25 °C y 1 atm usando la ecuación de Van der Waals y las constantes de Van der Waals de la Sección 8.4.

La ecuación de Van der Waals (1.39) es

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \tag{4.56}$$

Tenemos $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ [Ec. (4.47)]. Despejando P de la ecuación de Van der Waals y tomando $(\partial/\partial T)_V$, tenemos:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2} \tag{4.57}$$

De la Sección 8.4, $a = 1{,}35 \times 10^6$ cm^6 atm mol^{-2} para el N_2. A 25 °C y 1 atm, el gas es cuasi-ideal, y podemos calcular V/n a partir de $PV = nRT$ con un error pequeño. Obtenemos $V/n = 24{,}5 \times 10^3$ cm^3/mol; por tanto,

$$(\partial U/\partial V)_T = (1{,}35 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/mol}^2)/(24{,}5 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol})^2 =$$
$$= (0{,}0022 \text{ atm})(8{,}314 \text{ J})/(82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = 0{,}00023 \text{ J/cm}^3 =$$
$$= 0{,}23 \text{ J/L}$$

El pequeño valor de $(\partial U/\partial V)_T$ indica que las fuerzas intermoleculares en el $N_2(g)$ son pequeñas a 25 °C y 1 atm.

EJERCICIO. Use la ecuación de Van der Waals y los datos de la Sección 8.4 para calcular $(\partial U/\partial V)_T$ para el HCl(g) a 25 °C y 1 atm. ¿Por qué $(\partial U/\partial V)_T$ es mayor para el HCl(g) que para el $N_2(g)$? [*Respuesta*: 0,0061 atm = 0,62 J/L.]

Podemos obtener una expresión aproximada para U_{intermol}, la contribución de las interacciones intermoleculares en U, como sigue. Al variar V a T constante, la distancia media entre moléculas varía, y por tanto la energía de interacción intermolecular U_{intermol} también cambia. Las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica a U dependen de T pero no de V (Sec. 2.11). Un volumen infinito corresponde a una distancia media infinita entre moléculas y por lo tanto a $U_{\text{intermol}} = 0$. Por consiguiente, $U(T, V) - U(T, \infty) = U_{\text{intermol}}(T, V)$. La integración de $dU_T = (\partial U/\partial V)_T \, dV_T$ a T constante da

$$\int_{\infty}^{V'} (\partial U/\partial T)_T \, dV = \int_{\infty}^{V'} dU = U(T, V') - U(T, \infty) = U_{\text{intermol}}(T, V')$$

donde V' es algún volumen arbitrario. Para un gas de Van der Waals, la Ecuación (4.57) da $(\partial U/\partial V)_T = an^2/V^2$, de manera que $\int_{\infty}^{V'} (\partial U/\partial V)_T \, dV = \int_{\infty}^{V'} (an^2/V^2) \, dV =$ $= -an^2/V'$. Omitiendo el superíndice «prima», tenemos para un gas de Van der Waals: $U_{\text{intermol}} = -an^2/V$. En términos de cantidades molares,

$$U_{\text{intermol,m}} = -a/V_{\text{m}} \qquad \text{gas de Van der Waals} \qquad (4.58)$$

La Ecuación (4.58) es únicamente una aproximación grosera a la $U_{\text{intermol,m}}$ de los gases reales. En primer lugar, (4.58) incluye únicamente el efecto de las atracciones intermoleculares, que disminuye el valor de U; a densidades elevadas, las repulsiones intermoleculares, que tienden a aumentar U, empiezan a ser significativas. También existe una dependencia de $U_{\text{intermol,m}}$ con la temperatura a V_{m} constante, ya que a temperaturas muy altas las moléculas colisionan con energía elevada, lo que aumenta los efectos de las repulsiones intermoleculares y aumenta U.

Ajustando $(\partial U/\partial V)_T$ a una expresión algebraica e integrando esta expresión, se puede obtener $U_{\text{intermol,m}}$ para un líquido o un gas [para más detalles, véase A. F. M. Barton, *J. Chem. Educ.*, **48**, 156 (1971)]. En la Figura 4.4 se representa el resultado para $(C_2H_5)_2O$. Esta figura es sólo aproximada y supone que $U_{\text{intermol,m}}$ depende únicamente de V_{m}. Al disminuir V_{m} desde el infinito, $U_{\text{intermol,m}}$ y la energía interna

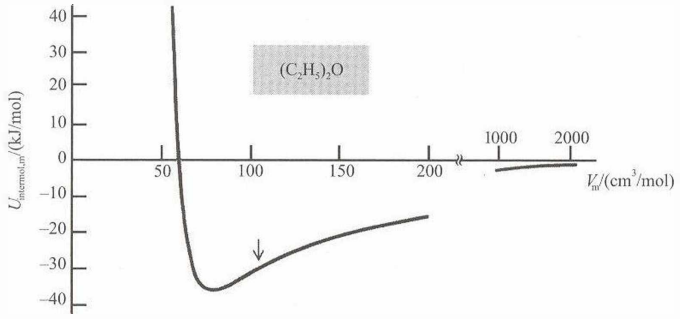


FIGURA 4.4
$U_{\text{intermol,m}}$ frente a V_m para el $(C_2H_5)O_2$. Observe la interrupción y el cambio de escala en el eje horizontal. La flecha indica V_m del líquido a 25 °C y 1 atm.

molar U_m disminuyen al principio debido a las atracciones intermoleculares, pero finalmente aumentan cuando las moléculas se aproximan mucho y las fuertes repulsiones intermoleculares predominan.

La flecha a 104 cm^3/mol corresponde a V_m del líquido a 25 °C y 1 atm. El volumen molar de líquido observado de 104 cm^3/mol es esencialmente mayor que el volumen de 79 cm^3/mol que corresponde al mínimo de $U_{\text{intermol,m}}$; por tanto, el líquido se encuentra en un estado en el que $U_{\text{intermol,m}}$ decrece al disminuir el volumen. A 104 cm^3/mol, las fuerzas intermoleculares atractivas son mucho mayores que las fuerzas intermoleculares repulsivas, y al acercarse las moléculas aumenta la atracción neta y disminuye la energía interna. Esto hace que $(\partial U/\partial V)_T$ sea positiva. Hemos observado anteriormente en esta subsección que $(\partial U/\partial V)_T$ es grande y positiva en líquidos típicos.

Nuestro primer impulso podría ser esperar que el volumen observado de un líquido corresponde al mínimo de U_{intermol}, pero esto no es así. La condición de equilibrio a T y P constantes es la minimización de G, no la minimización de U. Tenemos $G = U + PV - TS$. Cuanto mayor sea V, mayor será la entropía S. *Grosso modo*, las moléculas están más desordenadas a V más altas. Con más precisión, (4.45) y (1.45) implican $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V = \alpha/\kappa$. Con muy pocas excepciones, α y κ son ambas positivos, por lo cual S aumenta casi siempre con el volumen. El término $-TS$ en G hace que el mínimo de G ocurra a un V mayor que el correspondiente al mínimo de U_{intermol}. El V observado en un líquido es un compromiso entre la minimización de la energía interna (que favorece un V menor) y la maximización de la entropía (que favorece un V mayor).

U_{intermol} de un líquido puede calcularse como $-\Delta U$ de vaporización.

4.6 CÁLCULO DE CAMBIOS EN LAS FUNCIONES DE ESTADO

La Sección 2.9 se dedicó al cálculo de ΔU y ΔH en un proceso, y en la Sección 3.4 se estudió cómo calcular ΔS. Estas discusiones eran incompletas, puesto que no disponíamos de expresiones para $(\partial U/\partial V)_T$, $(\partial H/\partial P)_T$ y $(\partial S/\partial P)_T$ en el párrafo 8 de la Sección 3.4. Ahora tenemos expresiones para esas cantidades. Conociendo cómo varían U, H y S con T, P y V, podemos hallar ΔU, ΔH e ΔS para un proceso arbitrario en un sistema cerrado de composición constante. También examinaremos el cálculo de ΔA y ΔG.

Cálculo de ΔS. Supongamos que un sistema cerrado de composición constante va del estado (P_1, T_1) al estado (P_2, T_2) por un camino cualquiera, incluyendo posiblemente un camino irreversible. La entropía del sistema es una función de T y P; $S = S(T, P)$, y

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP \tag{4.59}$$

donde se han usado (4.49) y (4.50). Integrando se obtiene

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_P}{T} dT - \int_1^2 \alpha V dP \tag{4.60}$$

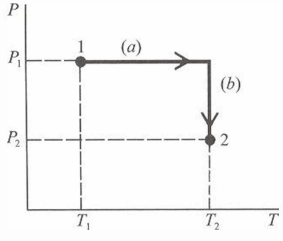


FIGURA 4.5
Camino para el cálculo de ΔS o ΔH.

Como C_P, α y V dependen de T y P, estas integrales son integrales lineales [a diferencia de la integral en la ecuación de ΔS para un gas perfecto (3.29)].

Como S es una función de estado, ΔS es independiente del camino utilizado para conectar los estados 1 y 2. Un camino conveniente (Fig. 4.5) consiste primero en mantener P constante en P_1 y variar T de T_1 a T_2. Luego T se mantiene constante en T_2, y se varía la presión de P_1 a P_2. En la etapa (a), $dP = 0$, y (4.60) da

$$\Delta S_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \qquad P \text{ constante} = P_1 \tag{4.61}$$

Si P se mantiene constante, C_P en (4.61) depende sólo de T, y tenemos una integral ordinaria que puede evaluarse fácilmente si conocemos cómo varía C_P con T. En la etapa (b), $dT = 0$, y (4.60) nos da

$$\Delta S_b = -\int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP \qquad T \text{ constante} = T_2 \tag{4.62}$$

Cuando T es constante, α y V en (4.62) son funciones de P exclusivamente, y la integral es una integral ordinaria. ΔS para el proceso $(P_1, T_1) \rightarrow (P_2, T_2)$ es igual a $\Delta S_a + \Delta S_b$.

Si el sistema experimenta una transición de fase durante un proceso, hemos de efectuar un tratamiento diferente para este cambio. Por ejemplo, para calcular ΔS para calentar hielo a −5 °C y 1 atm para obtener agua a 5 °C y 1 atm, usaremos (4.61) para calcular el cambio de entropía correspondiente al calentamiento del hielo de hasta 0 °C y para el calentamiento del agua de 0 °C a 5 °C, pero debemos añadir también el cambio de entropía [Ec. (3.25)] para el proceso de fusión. Durante la fusión, $C_P \equiv dq_P/dT$ es infinito, y la Ecuación (4.61) no es aplicable.

EJEMPLO 4.4

ΔS cuando tanto T como P cambian

Calcule ΔS cuando 2,00 moles de agua pasan de 27 °C y 1 atm a 37 °C y 40 atm. Use datos del Ejemplo 4.2 y desprecie las variaciones de $C_{P,m}$, α y V_m con la presión y la temperatura.

La Ecuación (4.61) da $\Delta S_a = \int_{300\text{ K}}^{310\text{ K}} (nC_{P,\text{m}}/T)\, dT$, donde la integración se realiza a $P = P_1 = 1$ atm. Despreciando la ligera dependencia de $C_{P,\text{m}}$ con la temperatura, tenemos

$\Delta S_a = (2{,}00\text{ mol})[17{,}99\text{ cal/(mol K)}]\ln(310/300) = 1{,}18\text{ cal/K} = 4{,}94\text{ J/K}$

La Ecuación (4.62) da $\Delta S_b = -\int_{1\text{ atm}}^{40\text{ atm}} \alpha n V_{\text{m}}\, dP$, donde la integración es a $T = T_2 = 310$ K. Despreciando la variación con la presión de V_{m} y α y suponiendo que sus valores a 30 °C son próximos a sus valores a 37 °C, tenemos

$\Delta S_b = -(0{,}000304\text{ K}^{-1})(2{,}00\text{ mol})(18{,}1\text{ cm}^3\text{/mol})(39\text{ atm}) =$

$= -0{,}43\text{ cm}^3\text{ atm/K} = -(0{,}43\text{ cm}^3\text{ atm/K})(8{,}314\text{ J})/(82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}) =$

$= -0{,}04\text{ J/K}$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 4{,}94\text{ J/K} - 0{,}04\text{ J/K} = 4{,}90\text{ J/K}$$

Observe la pequeñez del efecto de la presión.

EJERCICIO. Suponga que el $H_2O(l)$ pasa de 29,0 °C y 1 atm a 31,0 °C y presión P_2. ¿Qué valor de P_2 hará $\Delta S = 0$ para este proceso? Indique cualquier aproximación hecha. (*Respuesta*: $8{,}9 \times 10^2$ atm.)

Cálculo de ΔH y ΔU. Usando las Ecuaciones (4.30) y (4.48) en $dH = (\partial H/\partial T)_P\, dT + (\partial H/\partial P)_T\, dP$ e integrando, se obtiene

$$\Delta H = \int_1^2 C_P\, dT + \int_1^2 (V - TV\alpha)\, dP \tag{4.63}$$

Las integrales lineales en (4.63) pueden evaluarse fácilmente mediante el camino de la Figura 4.5. Como de costumbre, los cambios de fase deben considerarse por separado. En un cambio de fase a presión constante, ΔH es igual al calor de la transición.

ΔU puede obtenerse fácilmente a partir de ΔH usando $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$. Alternativamente, podemos escribir una ecuación para ΔU similar a (4.63) usando las variables T y V o T y P.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se representa la variación de $u - u_{\text{tr},l}$ y $s - s_{\text{tr},l}$ con respecto a T y P, donde $u_{\text{tr},l}$ y $s_{\text{tr},l}$ son la energía interna específica y la entropía específica del agua líquida en el punto triple (Sec. 1.5), y $u \equiv U/m$ y $s \equiv S/m$, donde m es la masa. Los puntos de estas curvas pueden calcularse usando las Ecuaciones (4.60), (4.63) y los valores de Δu y Δs de vaporización del agua. Estas curvas se tratan en la Sección 8.6.

Cálculo de ΔG y ΔA. A partir de $G \equiv H - TS$ y la ecuación que sigue a (2.48), tenemos $G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T_1\,\Delta S - S_1\,\Delta T - \Delta S\,\Delta T$. Sin embargo, la termodinámica no define entropías, sino únicamente *cambios* de entropía. Entonces S_1 es indefinido en la expresión de ΔG. Por lo tanto ΔG es indefinido, a menos que $\Delta T = 0$. En un proceso *isotérmico*, $G = H - TS$ [Ec. (4.20)] proporciona

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad T \text{ constante} \tag{4.64}$$

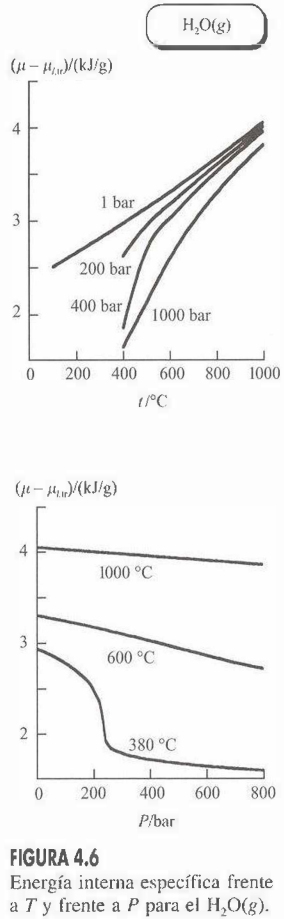
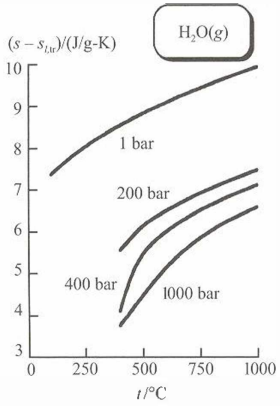


FIGURA 4.6
Energía interna específica frente a T y frente a P para el $H_2O(g)$.



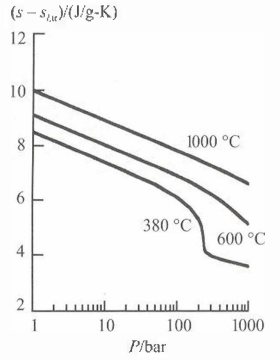


FIGURA 4.7
Entropía específica frente a T y frente a P para el $H_2O(g)$.

Por tanto, ΔG está definido en un proceso isotérmico. Para calcular ΔG para un proceso isotérmico, primero se calculan ΔH y ΔS (Secs. 2.9, 3.4 y 4.6) y luego se emplea (4.64). De forma alternativa, ΔG para un proceso isotérmico que no implique un cambio de composición irreversible puede calcularse a partir de $(\partial G/\partial P)_T = V$ [Ec. (4.51)] como

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP \qquad T \text{ constante} \tag{4.65}$$

Un caso especial es ΔG para un proceso reversible a T y P constantes en un sistema con trabajo P-V únicamente. Aquí, $\Delta H = q$ y $\Delta S = q/T$. La Ecuación (4.64) da

$$\Delta G = 0 \qquad \text{proceso reversible a } T \text{ y } P \text{ constante; sólo trabajo } P\text{-}V \tag{4.66}$$

Un ejemplo importante es un cambio de fase reversible. Por ejemplo, $\Delta G = 0$ en la fusión del hielo o congelación del agua a 0 °C y 1 atm (pero $\Delta G \neq 0$ para la congelación de agua superenfriada a −10 °C y 1 atm). La Ecuación (4.66) no nos sorprende, pues la condición de equilibrio para un sistema cerrado (con trabajo P-V únicamente) mantenido a T y P constantes es la minimización de G ($dG = 0$).

Lo mismo que ha ocurrido con ΔG, sólo nos interesa ΔA para procesos con $\Delta T = 0$, puesto que ΔA no está definido si T varía. Usamos $\Delta A = \Delta U - T\,\Delta S$ o $\Delta A = -\int_1^2 P\,dV$ para hallar ΔA en un proceso isotérmico.

4.7 POTENCIALES QUÍMICOS Y EQUILIBRIO MATERIAL

La ecuación básica $dU = T\,dS - P\,dV$ y las ecuaciones relacionadas (4.34) a (4.36) para dH, dA y dG no se aplican cuando la composición cambia debido al intercambio de materia con los alrededores, a una reacción química irreversible, o a un transporte irreversible de materia entre fases dentro del sistema. Vamos ahora a desarrollar ecuaciones aplicables a tales casos.

Ecuación de Gibbs para sistemas en no equilibrio. Considere un sistema de una sola fase que está en equilibrio térmico y mecánico, pero no necesariamente en equilibrio material. Como existe equilibrio térmico y mecánico, T y P tienen valores bien definidos y el estado termodinámico del sistema se define mediante los valores de T, P, n_1, n_2, ..., n_k, donde los n_i ($i = 1, 2, ..., k$) son el número de moles de los k componentes del sistema de una fase. Como se ha mostrado en la Sección 4.2, aunque el sistema no esté en equilibrio material, tiene todavía sentido asignar valores a U y S del sistema (respecto a sus valores en algún estado de referencia). Como T, P, V, U y S tienen valores definidos, H, A y G también tienen valores. Las funciones de estado U, H, A y G pueden expresarse cada una de ellas como funciones de T, P y los n_i.

En cualquier instante durante el proceso químico en el sistema, la energía de Gibbs es

$$G = G\,(T, P, n_1, ..., n_k) \tag{4.67}$$

Supongamos que T, P y los n_i cambian en cantidades infinitesimales dT, dP, dn_1, ..., dn_k como resultado de una reacción química irreversible o un transporte irreversible de materia en el sistema. Queremos calcular dG para este proceso infinitesimal. Como G es una función de estado, reemplazaremos el cambio actual irreversible por un cambio reversible, y calcularemos dG para el cambio reversible. Supongamos que usamos un anticatalizador para «congelar» cualquier reacción química en el sistema. Entonces añadimos reversiblemente dn_1 moles de la sustancia 1, dn_2 moles de 2, etc., y variamos reversiblemente T y P en dT y dP.

Para añadir la sustancia 1 a un sistema reversiblemente, usamos una membrana rígida permeable solamente al componente 1. Si la sustancia pura 1 está a un lado de la membrana y el sistema está en el otro, podemos ajustar la presión de la sustancia 1 pura para que ésta no tienda a fluir entre el sistema y los alrededores. Un cambio infinitesimal de la presión de la sustancia 1 pura varía entonces reversiblemente n_1 en el sistema.

La diferencial total de (4.67) es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{j\neq 1}} dn_1 + \cdots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{j\neq k}} dn_k \quad (4.68)$$

donde se han usado los siguientes convenios: el subíndice n_i en una derivada parcial significa que todos los números de moles permanecen constantes; el subíndice $n_{j\neq i}$ en una derivada parcial significa que todos los números de moles, excepto n_i, se mantienen constantes. Para un proceso reversible en el que no ocurre un cambio de composición, la Ecuación (4.36) toma la forma

$$dG = -S\,dT + V\,dP \qquad \text{proceso reversible, } n_i \text{ fija; sólo trabajo } P\text{-}V \quad (4.69)$$

De (4.69) se deduce que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \quad (4.70)$$

donde hemos añadido los subíndices n_i para dar énfasis a la condición de composición constante. Sustituyendo (4.70) en (4.68) se obtiene dG para un proceso reversible en un sistema de una fase con trabajo P-V exclusivamente:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{j\neq 1}} dn_i \quad (4.71)$$

Ahora consideremos que las variables de estado cambian a causa de un cambio material irreversible. Como G es una función de estado, dG es independiente del proceso que conecte los estados (T, P, n_1, n_2, ...) y ($T + dT$, $P + dP$, $n_1 + dn_1$, $n_2 + dn_2$, ...). Por lo tanto, dG para un cambio irreversible es el mismo que dG para un cambio reversible que conecte estos dos estados. Así, la Ecuación (4.71) proporciona dG para un cambio material irreversible. Nótese también que todas las funciones de estado en (4.71) están definidas para el sistema durante el cambio de composición irreversible (Sec. 4.2). Por tanto, (4.71) es la relación buscada para dG.

Para abreviar, definimos el **potencial químico** μ_i (mu sub i) de la sustancia i en un sistema de una sola fase como

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \text{sistema de una fase} \qquad \textbf{(4.72)*}$$

donde G es la energía de Gibbs del sistema de una fase. La Ecuación (4.71) toma entonces la forma

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i \qquad \begin{array}{l}\text{sistema de una fase en equilibrio}\\ \text{térmico y mecánico; sólo trabajo } P\text{-}V\end{array} \qquad \textbf{(4.73)*}$$

La Ecuación (4.73) es la ecuación clave de la termodinámica química. Se aplica a procesos en los que un sistema de una sola fase está en equilibrio mecánico y térmico, pero no necesariamente en equilibrio material. Por tanto, (4.73) se cumple durante una reacción química irreversible y durante el transporte de materia dentro o fuera del sistema. Las ecuaciones anteriores eran válidas para sistemas cerrados, pero ahora tenemos una ecuación aplicable a sistemas abiertos.

Obtengamos ahora la ecuación para dU correspondiente a (4.73). A partir de $G \equiv U + PV - TS$, tenemos $dU = dG - P\,dV - V\,dP + T\,dS + S\,dT$. Usando (4.73) tenemos

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i \qquad (4.74)$$

Esta ecuación puede compararse con $dU = T\,dS - P\,dV$, para un proceso reversible en un sistema cerrado.

Usando $H = U + PV$ y $A = U - TS$ junto con (4.74), podemos obtener expresiones para dH y dA para cambios químicos irreversibles. Reuniendo los resultados para dU, dH, dA y dG tenemos

$$\left.\begin{array}{ll} dU = T\,dS - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i & \textbf{(4.75)*}\\ dH = T\,dS + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i & (4.76)\\ dA = -S\,dT - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i & (4.77)\\ dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i & \textbf{(4.78)*}\end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{sistema de una fase, en equilibrio}\\ \text{mecánico y térmico,}\\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V\end{array}$$

Estas ecuaciones son las extensiones de las ecuaciones de Gibbs (4.33) a (4.36) para procesos que impliquen intercambio de materia con los alrededores o cambios de composición irreversibles. Los términos adicionales $\Sigma_i\,\mu_i\,dn_i$ en las Ecuaciones (4.75) a (4.78) consideran el efecto de los cambios de composición en las funciones de estado U, H, A y G. Las Ecuaciones (4.75) a (4.78) también reciben la denominación de **ecuaciones de Gibbs**.

Las Ecuaciones (4.75) a (4.78) son válidas para sistemas de una sola fase. Supongamos que el sistema tiene varias fases. Del mismo modo que el índice i en (4.78) es un índice general que representa una de las especies químicas presentes en el sistema, α (alfa) será el índice general para cada una de las fases del sistema. Sea G^α la energía de Gibbs de la fase α, y G la energía de Gibbs total del sistema. La función de estado $G \equiv U + PV - TS$ es extensiva. Por tanto, sumamos las

energías de Gibbs de cada fase para obtener G en un sistema de múltiples fases: $G = \Sigma_\alpha G^\alpha$. Si el sistema tiene tres fases, entonces $\Sigma_\alpha G^\alpha$ tiene tres términos. La relación $d(u + v) = du + dv$ muestra que la diferencial de una suma es la suma de las diferenciales. Por tanto, $dG = d(\Sigma_\alpha G^\alpha) = \Sigma_\alpha dG^\alpha$. La ecuación de Gibbs de una fase (4.78) escrita para la fase α es

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

Sustituyendo esta ecuación en $dG = \Sigma_\alpha dG^\alpha$ obtenemos

$$dG = -\sum_\alpha S^\alpha dT + \sum_\alpha V^\alpha dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \tag{4.79}$$

donde S^α y V^α son la entropía y el volumen de la fase α, μ_i^α es el potencial químico de la especie química i en la fase α, y n_i^α es el número de moles de i en la fase α. La Ecuación (4.72) para la fase α se convierte en

$$\mu_i^\alpha \equiv \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T,P,n_{j\neq i}^\alpha} \tag{4.80}*$$

(Hemos tomado T y P iguales para todas las fases. Esto será cierto en un sistema en equilibrio mecánico y térmico siempre que no existan paredes rígidas o adiabáticas separando las fases.) Como S y V son extensivas, las sumas sobre las entropías y los volúmenes de las fases son igual a la entropía del sistema y el volumen total del sistema, y (4.79) se convierte en

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \qquad \begin{matrix}\text{sistema en equilibrio térmico} \\ \text{y mecánico, sólo trabajo } P\text{-}V\end{matrix} \tag{4.81}*$$

La Ecuación (4.81) es la extensión de (4.78) para un sistema de varias fases. No se atemorice por el doble sumatorio en (4.81). Nos dice simplemente que hay que sumar $\mu\, dn$ para cada especie en cada fase del sistema. Por ejemplo, para un sistema que consta de una fase líquida l y una fase de vapor v, y cada una de las cuales contiene sólo agua (a) y acetona (ac), tenemos $\Sigma_\alpha \Sigma_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = \mu_a^l dn_a^1 + \mu_{ac}^1 dn_{ac}^l + \mu_a^v dn_a^v + \mu_{ac}^v dn_{ac}^v$, donde μ_a^l es el potencial químico del agua en la fase líquida, etc.

Equilibrio material. Ahora obtendremos la condición de equilibrio material, incluyendo tanto el equilibrio de fases como el equilibrio químico. Consideremos un sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico y que se mantiene a T y P constantes a medida que el equilibrio material evoluciona. Mostramos en la Sección 4.4 que durante una reacción química irreversible o un transporte de materia irreversible entre fases en un sistema cerrado a T y P constantes, la función de Gibbs G disminuye ($dG < 0$). En el equilibrio, G alcanza su valor mínimo, y $dG = 0$ para cualquier cambio infinitesimal a T y P constantes [Ec. (4.19)]. A T y P constantes, $dT = 0 = dP$, y de (4.81) la condición de equilibrio $dG = 0$ se transforma en

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \qquad \begin{matrix}\text{equilibrio material, sistema cerrado,} \\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V,\ T \text{ y } P \text{ constantes}\end{matrix} \tag{4.82}$$

Esta es la relación buscada.

Ahora consideremos el equilibrio material en un sistema cerrado a T y V constantes. Generalizando (4.77) para un sistema de varias fases, tenemos (usando $dV = \Sigma_\alpha dV^\alpha$)

$$dA = -S\,dT - P\,dV + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha \qquad \begin{array}{l}\text{sistema en equilibrio mecánico}\\ \text{y térmico, sólo trabajo } P\text{-}V\end{array} \qquad (4.83)$$

La energía de Helmholtz A es mínima en el equilibrio químico a T y V constantes. Por consiguiente, $dA = 0$ para un equilibrio a T y V constantes, y de (4.83) se deduce

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha = 0 \qquad \begin{array}{l}\text{equilibrio material, sistema cerrado,}\\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V,\ T \text{ y } V \text{ constantes}\end{array} \qquad (4.84)$$

que es igual que (4.82) para el equilibrio material a T y P constantes.

La condición de equilibrio material (4.82) no sólo es válida para el equilibrio alcanzado a T y P o a T y V constantes, sino que es válida independientemente de las circunstancias por las que el sistema cerrado alcanza el equilibrio. Para ilustrar este punto, consideremos un proceso reversible infinitesimal en un sistema cerrado con trabajo P-V solamente. Se puede aplicar la Ecuación (4.81). También se puede aplicar la Ecuación (4.36), que es $dG = -S\,dT + V\,dP$. Restando (4.36) de (4.81) se obtiene

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha = 0 \qquad \begin{array}{l}\text{proceso reversible, sistema cerrado,}\\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V\end{array} \qquad (4.85)$$

La Ecuación (4.85) se debe cumplir en cualquier proceso reversible en un sistema cerrado en el que sólo se realice trabajo P-V. Un proceso infinitesimal en un sistema que está en equilibrio es un proceso reversible (porque conecta un estado en equilibrio con otro estado infinitesimalmente próximo). En consecuencia, (4.85) debe ser cierto para cualquier cambio infinitesimal en un sistema que haya alcanzado el equilibrio material. Por lo tanto (4.85) se cumple para cualquier sistema en equilibrio material. Si el sistema alcanza el equilibrio material en condiciones de P y T constantes, G es mínima en el equilibrio. Si el equilibrio se alcanza en condiciones de T y V constantes, A es mínima en el equilibrio. Si el equilibrio se alcanza en otras condiciones, ni A ni G tienen por qué ser mínimas en el equilibrio, pero en todos los casos la Ecuación (4.85) se cumple en el equilibrio. La Ecuación (4.85) es la condición general buscada del equilibrio material. Esta ecuación se simplificará en las siguientes secciones al aplicarse a los equilibrios químico y de fases.

Potenciales químicos. El potencial químico μ_i de la sustancia i en un sistema de una fase es $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ [Ec. (4.72)]. Como la función G es una función de T, P, n_1, n_2, ..., su derivada parcial $\partial G/\partial n_i \equiv \mu_i$ es también una función de estas variables:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \ldots) \qquad \text{sistema de una fase}$$

El potencial químico de la sustancia i en la fase es una función de estado que depende de la temperatura, la presión y la composición de la fase. Como μ_i es el cociente de las variaciones infinitesimales de dos propiedades extensivas, es una

propiedad intensiva. De $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ se deduce que el potencial químico de la sustancia i nos da la variación de la energía de Gibbs, G, de la fase con respecto a los moles de i añadidos a P, T y el resto de los números de moles constantes. La función de estado μ_i fue introducida en la termodinámica por Gibbs.

Como los potenciales químicos son propiedades intensivas, podemos usar fracciones molares en vez de moles para expresar cómo depende μ de la composición. En un sistema de varias fases, el potencial químico de la sustancia i en la fase α es

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha\,(T^\alpha, P^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \ldots)$$

Nótese que incluso si el componente i está ausente de la fase α ($n_i^\alpha = 0$), su potencial químico μ_i^α en la fase α está definido. Siempre existe la posibilidad de añadir una sustancia i a la fase. Cuando se añaden dn_i^α moles de i a T, P y $n_{j\neq i}$ constantes, la energía de Gibbs de la fase varía en un dG^α, y μ_i^α viene dado por dG^α/dn_i^α.

El sistema más simple posible consta de una única fase de una sola sustancia i, por ejemplo, cobre sólido o agua líquida. Sea $G_{m,i}(T, P)$ la energía de Gibbs molar de la sustancia pura i a la presión y temperatura del sistema. Por definición $G_{m,i} \equiv G/n_i$, por tanto la energía de Gibbs del sistema puro de una fase es $G = n_i\ G_{m,i}(T, P)$. La diferenciación parcial de esta ecuación proporciona

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = G_{m,i} \qquad \text{sistema de un componente y una fase} \qquad \textbf{(4.86)*}$$

Para una sustancia pura, μ_i es la energía libre de Gibbs molar. Sin embargo, en una mezcla de una sola fase, μ_i no es necesariamente igual a $G_{m,i}$ de la sustancia i pura.

4.8 EQUILIBRIO DE FASES

Existen dos tipos de equilibrio material: equilibrio de fases y equilibrio químico (Sec. 4.1). Un equilibrio de fases implica las mismas sustancias químicas presentes en diferentes fases [por ejemplo, $C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(ac)$]. Un equilibrio químico implica diferentes especies químicas que pueden o no estar en la misma fase [por ejemplo, $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ y $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$]. Estudiaremos el equilibrio de fases en esta sección y el equilibrio químico en la siguiente.

La condición del equilibrio material en un sistema cerrado con trabajo P-V solamente viene dada por la Ecuación (4.85) como $\Sigma_\alpha \Sigma_i\ \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0$, que se cumple para cualquier cambio infinitesimal posible en el número de moles n_i^α. Consideremos un sistema de varias fases que está en equilibrio, y supongamos que dn_j moles de la sustancia j fluyeron de la fase β (beta) a la fase δ (delta) (Fig. 4.8). Para este proceso, la Ecuación (4.85) se transforma en

$$\mu_j^\beta\ dn_j^\beta + \mu_j^\delta\ dn_j^\delta = 0 \qquad (4.87)$$

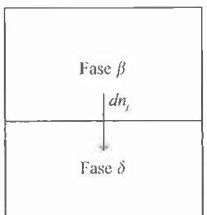


FIGURA 4.8
Flujo de dn_j moles de la sustancia j desde la fase β a la fase δ.

A partir de la Figura 4.8, tenemos que $dn_j^\beta = -dn_j$ y $dn_j^\delta = dn_j$. Por tanto, $-\mu_j^\beta\, dn_j + \mu_j^\delta\, dn_j = 0$, y

$$(\mu_j^\delta - \mu_j^\beta)\, dn_j = 0$$

Como $dn_j \neq 0$, se debe cumplir $\mu_j^\delta - \mu_j^\beta = 0$, o

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\delta \qquad \text{equilibrio de fases en sistema cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V \quad \textbf{(4.88)*}$$

En un sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico con trabajo P-V solamente, la condición del equilibrio de fases es que el potencial químico de una sustancia dada sea igual en cada fase del sistema.

Ahora supongamos que el sistema cerrado (que está en equilibrio térmico y mecánico, y sólo es capaz de trabajo P-V) aún no ha llegado al equilibrio de fases. Supongamos que dn_j moles de la sustancia j fluyen espontáneamente de la fase β a la fase δ. Para este proceso irreversible, la ecuación precedente (4.16) da $dG < -S\,dT + V\,dP$. Pero dG para este proceso está dado por (4.81) como $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_\alpha \Sigma_i\ \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha$. Por tanto la desigualdad $dG < -S\,dT + V\,dP$ se transforma en

$$-S\,dT + V\,dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha < -S\,dT + V\,dP$$

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha < 0$$

Para el flujo espontáneo de dn_j moles de j desde la fase β a la fase δ, tenemos $\Sigma_\alpha \Sigma_i\ \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha = \mu_j^\beta\, dn_j^\beta + \mu_j^\delta\, dn_j^\delta = -\mu_j^\beta\, dn_j + \mu_j^\delta\, dn_j < 0$, y

$$(\mu_j^\delta - \mu_j^\beta)\, dn_j < 0 \qquad (4.89)$$

Como dn_j es positivo, (4.89) hace necesario que $\mu_j^\delta - \mu_j^\beta$ sea negativo: $\mu_j^\delta < \mu_j^\beta$. Se supuso que el flujo espontáneo iba de la fase β a la fase δ. Hemos mostrado por tanto que en un sistema en equilibrio térmico y mecánico:

La sustancia j fluye espontáneamente de la fase con potencial químico μ_j mayor a la fase con potencial químico μ_j menor.

Este flujo continuará hasta que el potencial químico de la sustancia j sea igual en todas las fases del sistema. Lo mismo ocurre para el resto de los componentes. (Como la sustancia fluye de una fase a otra, las composiciones de las fases cambian y por tanto sus potenciales químicos en las fases cambian). Del mismo modo que la diferencia de temperatura es la fuerza impulsora del flujo de calor entre dos fases, la diferencia de los potenciales químicos μ_i es la fuerza impulsora del flujo de la especie química i de una fase a otra.

Si $T^\beta > T^\delta$, el calor fluye espontáneamente de la fase β a la fase δ hasta que $T^\beta = T^\delta$. Si $P^\beta > P^\delta$, el trabajo «fluye» de la fase β a la fase δ hasta que $P^\beta = P^\delta$. Si $\mu_j^\beta > \mu_j^\delta$, la sustancia j fluye espontáneamente de la fase β a la fase δ hasta que $\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$. La función de estado T determina si existe o no equilibrio térmico entre las fases; la función de estado P determina si existe equilibrio mecánico entre las fases. La función de estado μ_i determina si existe o no equilibrio material entre las fases.

Se puede demostrar a partir de las leyes de la termodinámica que el potencial químico μ_j^δ de la sustancia j en la fase δ debe aumentar cuando la fracción molar x_j^δ de j en la fase δ aumenta por la adición de j a T y P constante (véase *Kirkwood y Oppenheim*, sec. 6-4):

$$(\partial \mu_j^\delta / \partial x_j^\delta)_{T,P,n_{i\neq j}^\delta} > 0 \tag{4.90}$$

EJEMPLO 4.5

Variación μ_j en la disolución de un sólido

Un cristal de ICN se pone en contacto con agua líquida pura y el sistema se mantiene a 25 °C y 1 atm. Finalmente se forma una disolución saturada, y parte del ICN sólido permanece sin disolver. Al comienzo del proceso, ¿es μ_{ICN} mayor en el sólido que en el agua pura? ¿Qué ocurre con μ_{ICN} en cada fase al disolverse el cristal? (Intente responder antes de continuar la lectura.)

En el comienzo del proceso, algo de ICN «fluye» del sólido puro al agua. Como la sustancia j fluye de la fase con mayor μ_j a la de menor μ_j, el potencial químico μ_{ICN} en el sólido debe ser mayor que μ_{ICN} en el agua pura. (Recuerde de la Sección 4.7 que μ_{ICN} está definido para el agua pura a pesar de que no haya ICN en ella.) Como μ es una cantidad intensiva y la temperatura, presión y fracción molar de la fase del sólido puro no cambian al disolverse el sólido, $\mu_{ICN(s)}$ permanece constante durante el proceso. En cambio, x_{ICN} de la fase acuosa aumenta a medida que se disuelve el cristal y según (4.90) muestra que $\mu_{ICN(ac)}$ también aumenta. Este incremento continúa hasta que $\mu_{ICN(ac)}$ iguala a $\mu_{ICN(s)}$. El sistema se encuentra entonces en equilibrio de fases, no se disuelve más ICN y la disolución está saturada.

EJERCICIO. La presión de vapor de equilibrio para el agua a 25 °C es 24 torr. ¿El potencial químico del $H_2O(l)$ a 25 °C y 20 torr es menor, mayor o igual al μ del $H_2O(g)$ a esta T y P? (*Respuesta*: mayor.)

Igual que la temperatura es una propiedad intensiva que gobierna el flujo del calor, los potenciales químicos son propiedades intensivas que gobiernan el flujo de materia de una fase a otra. La temperatura es menos abstracta que el potencial químico, porque todos hemos usado termómetros para medir la temperatura, y además porque podemos visualizar la temperatura como una medida de la energía molecular media. Podemos interpretar el potencial químico viéndolo como una medida de la tendencia de escape. Cuanto mayor sea el valor de μ_j^δ, mayor será la tendencia de la sustancia j a escapar de la fase δ y fluir hacia otra fase adyacente donde su potencial químico sea menor.

Examinaremos ahora una excepción a la condición de equilibrio de fases $\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$. Hemos encontrado que una sustancia fluye de la fase donde su potencial químico es mayor a la fase donde su potencial químico es menor. Supongamos que inicialmente no hay sustancia j en la fase δ. Aunque no hay j en la fase δ, el potencial químico μ_j^δ es una cantidad definida, puesto que podríamos, en principio, añadir dn_j moles de j a δ y medir $(\partial G^\delta / \partial n_j^\delta)_{T,P,n_{i\neq j}} = \mu_j^\delta$ (o podríamos usar la mecánica estadística para calcular μ_j^δ). Si inicialmente $\mu_j^\beta > \mu_j^\delta$, entonces j fluye de la fase β a la fase δ hasta que se alcanza el equilibrio de fases. Sin embargo, si

inicialmente $\mu_j^\delta > \mu_j^\beta$, j no puede fluir a partir de δ (porque no existe en δ). El sistema permanecerá, por consiguiente, invariable en el tiempo y por lo tanto está en equilibrio. En consecuencia, cuando una sustancia no se encuentra presente en una fase, la condición de equilibrio pasa a ser

$$\mu_j^\delta \geq \mu_j^\beta \qquad \text{equilibrio de fases, cuando no hay } j \text{ en } \delta \tag{4.91}$$

para todas las fases β en equilibrio con δ. En el ejemplo anterior del ICN(s) en equilibrio con una disolución acuosa saturada de ICN, la especie H_2O no se encuentra en la fase sólida pura, de manera que todo lo que podemos decir es que μ_{H_2O} en la fase sólida es mayor que o igual a μ_{H_2O} en la disolución.

El principal resultado de esta sección es que

En un sistema cerrado en equilibrio termodinámico, el potencial químico de cualquier sustancia dada es el mismo en todas las fases en las que la sustancia está presente.

EJEMPLO 4.6

Condiciones para el equilibrio de fases

Escriba las condiciones de equilibrio de fases para una disolución líquida de acetona y agua en equilibrio con su vapor.

Tanto la acetona (ac) como el agua (a) están presentes en ambas fases, de manera que las condiciones de equilibrio son $\mu_{ac}^l = \mu_{ac}^v$ y $\mu_a^l = \mu_a^v$, donde μ_{ac}^l y μ_{ac}^v son los potenciales químicos de la acetona en la fase líquida y en la fase vapor, respectivamente.

EJERCICIO. Escriba las condiciones de equilibrio de fases para un cristal de NaCl en equilibrio con una disolución acuosa de NaCl. (*Respuesta*: $\mu_{NaCl}^s = \mu_{NaCl}^{ac}$.)

4.9 EQUILIBRIO QUÍMICO

Aplicaremos ahora la condición del equilibrio material al equilibrio químico. Sea la reacción

$$aA_1 + bA_2 + \cdots \rightarrow eA_m + fA_{m+1} + \cdots \tag{4.92}$$

donde A_1, A_2, ... son los reactivos, A_m, A_{m+1}, ... son los productos, y a, b, ..., e, f, ... son los coeficientes. Por ejemplo, en la reacción

$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

$A_1 = C_6H_6$, $A_2 = O_2$, $A_3 = CO_2$, $A_4 = H_2O$ y $a = 2$, $b = 15$, $e = 12$, $f = 6$. Las sustancias de la reacción (4.92) no tienen por qué encontrarse necesariamente en la misma fase, puesto que la condición de equilibrio material es aplicable a sistemas de varias fases.

Adoptaremos la convención de trasladar los reactivos al miembro derecho de la ecuación para obtener

$$0 \rightarrow -aA_1 - bA_2 - \cdots + eA_m + fA_{m+1} + \cdots \tag{4.93}$$

Hacemos ahora

$$\nu_1 \equiv -a, \quad \nu_2 \equiv -b, \quad \ldots, \quad \nu_m \equiv e, \quad \nu_{m+1} \equiv f, \quad \ldots$$

escribimos (4.93) como

$$0 \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_m A_m + \nu_{m+1} A_{m+1} + \cdots$$

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i \tag{4.94}$$

donde los **coeficientes estequiométricos** ν_i (nu sub *i*) son negativos para los reactivos y positivos para los productos. Por ejemplo, la reacción $2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$ se transforma en $0 \rightarrow -2C_6H_6 - 15O_2 + 12CO_2 + 6H_2O$, y los coeficientes estequiométricos son $\nu_{C_6H_6} = -2$, $\nu_{O_2} = -15$, $\nu_{CO_2} = 12$ y $\nu_{H_2O} = 6$. Los coeficientes estequiométricos son números puros sin unidades.

Durante una reacción química, el cambio Δn en el número de moles de cada sustancia es proporcional a su coeficiente estequiométrico ν, donde la constante de proporcionalidad es igual para todas las especies. Esta constante de proporcionalidad se denomina **avance o extensión de la reacción** ξ (xi). Por ejemplo, en la reacción $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, supongamos que reaccionan 20 moles de N_2. Entonces habrán reaccionado 60 moles de H_2 y se habrán formado 40 moles de NH_3. Tenemos $\Delta n_{N_2} = -20$ mol $= -1(20$ mol$)$, $\Delta n_{H_2} = -60$ mol $= -3(20$ moles$)$, $\Delta n_{NH_3} =$ $= 40$ moles $= 2(20$ moles$)$, donde los números -1, -3 y 2 son los coeficientes estequiométricos. Aquí el avance de la reacción es $\xi = 20$ moles. Si reaccionan x moles de N_2, entonces reaccionarán $3x$ moles de H_2 y se formarán $2x$ moles de NH_3; aquí $\xi = x$ moles y $\Delta n_{N_2} = -x$ moles, $\Delta n_{H_2} = -3x$ moles y $\Delta n_{NH_3} = 2x$ moles.

Para la reacción química general $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i A_i$ [Ec. (4.94)] que experimenta una cantidad definida de reacción, la variación en moles de la especie i, Δn_i, es igual a ν_i multiplicado por la constante de proporcionalidad ξ:

$$\Delta n_i \equiv n_i - n_{i,0} = \nu_i \xi \tag{4.95}*$$

donde $n_{i,0}$ es el número de moles de la sustancia i presentes al inicio de la reacción. ξ mide «cuánta» reacción ha ocurrido. Como ν_i es adimensional y Δn_i tiene unidades de moles, ξ tiene también unidades de moles. ξ es positivo si la reacción procede de izquierda a derecha y negativo si procede de derecha a izquierda.

EJEMPLO 4.7

Avance de la reacción

0,6 moles de O_2 reaccionan de acuerdo con $3O_2 \rightarrow 2O_3$. Halle ξ.

El cambio en el número de moles de la especie i durante la reacción es proporcional a su coeficiente estequiométrico ν_i y la constante de propor-

cionalidad es el avance de la reacción ξ; $\Delta n_i = \nu_i \xi$. Como $\nu_{O_2} = -3$ y $\Delta n_{O_2} =$ $= -0{,}6$ moles, tenemos $-0{,}6$ moles $= -3\xi$ y $\xi = 0{,}2$ moles.

EJERCICIO. En la reacción $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$, suponga que inicialmente 0,80 moles de NH_3, 0,70 moles de H_2 y 0,40 moles de N_2 están presentes. Transcurrido un tiempo t, se tienen 0,55 moles de H_2. Calcule ξ y los moles de NH_3 y N_2 presentes a tiempo t. (*Respuesta*: $-0{,}05$ moles, 0,90 moles, 0,35 moles.)

La condición del equilibrio material es $\Sigma_\alpha \Sigma_i \ \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha = 0$ [Ec. (4.85)]. Como vimos en la Sección 4.8, en el equilibrio el potencial químico de la especie i es el mismo en todas las fases que contienen i, así que podemos eliminar el superíndice α de la fase en μ_i^α y escribir la condición de equilibrio material como

$$\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha = \sum_i \mu_i \left(\sum_\alpha dn_i^\alpha \right) = \sum_i \mu_i \, dn_i = 0 \tag{4.96}$$

donde dn_i es el cambio en el número total de moles de i en el sistema cerrado y μ_i es el potencial químico de i en cualquiera de las fases que contienen i.

Para un avance de la reacción finito ξ tenemos $\Delta n_i = \nu_i \xi$ [Ec. (4.95)]. Para un avance infinitesimal $d\xi$,

$$dn_i = \nu_i \, d\xi \tag{4.97}$$

Sustituyendo $dn_i = \nu_i \, d\xi$ en la condición de equilibrio $\Sigma_i \, \mu_i \, dn_i = 0$ [Ec. (4.96)] se obtiene $(\Sigma_i \, \nu_i \, \mu_i) \, d\xi = 0$. Esta ecuación se debe cumplir para valores infinitesimales arbitrarios de $d\xi$. Por tanto,

La condición de equilibrio de una reacción química en un sistema cerrado es que $\boldsymbol{\Sigma_i \, \nu_i \, \mu_i = 0}$.

Cuando la reacción $0 \rightarrow \Sigma_i \, \nu_i \, A_i$ ha alcanzado el equilibrio,

$$\Sigma_i \, \nu_i \, \mu_i = 0 \qquad \text{equilibrio químico en sistema cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V \qquad \textbf{(4.98)}^*$$

donde ν_i y μ_i son los coeficientes estequiométricos y los potenciales químicos de las especies A_i. La relación entre (4.98) y el concepto más familiar de la constante de equilibrio se aclarará en capítulos posteriores. *Observe que (4.98) es válida independientemente del camino por el que el sistema cerrado alcanza el equilibrio*. Por ejemplo, es válida si el proceso se realiza a T y P constantes, o a T y V constantes, o en un sistema aislado.

La condición de equilibrio (4.98) es fácil de memorizar, pues se puede obtener a partir de la ecuación de la reacción (4.92) reemplazando cada sustancia por su potencial químico.

EJEMPLO 4.8

Condición de equilibrio químico

Escriba la condición de equilibrio (4.98) para:

$$(a)\quad 2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

$$(b)\quad aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Como los reactivos tienen coeficientes estequiométricos negativos, la condición de equilibrio para (*a*) es $\Sigma_i \nu_i \mu_i = -2\mu_{C_6H_6} - 15\mu_{O_2} + 12\mu_{CO_2} + 6\mu_{H_2O} = 0$, o

$$2\mu_{C_6H_6} + 15\mu_{O_2} = 12\mu_{CO_2} + 6\mu_{H_2O}$$

que tiene la misma forma que la reacción química. Para el caso general (*b*), la condición de equilibrio (4.98) es

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$

EJERCICIO. Escriba la condición de equilibrio para $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. (*Respuesta*: $2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O}$.)

La condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ parece abstracta, pero dice simplemente que en el equilibrio de la reacción, los potenciales químicos de los productos «compensan» los de los reactivos.

Si el sistema reactivo se mantiene a T y P constantes, la energía de Gibbs G es mínima en el equilibrio. Nótese que según la ecuación de Gibbs para dG (4.78), la suma $\Sigma_i \mu_i dn_i$ en (4.96) es igual a dG a T y P constantes; $dG_{T,P} = \Sigma_i \mu_i dn_i$. Usando $dn_i = \nu_i d\xi$ [Ec. (4.97)] se obtiene $dG_{T,P} = \Sigma_i \nu_i \mu_i d\xi$:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i \qquad T \text{ y } P \text{ constantes} \tag{4.99}$$

En el equilibrio, $dG/d\xi = 0$ y G es mínima. Los μ_i en (4.99) son los potenciales químicos de las sustancias en la mezcla de reacción y dependen de la composición de la mezcla (de los n_i). Por tanto los potenciales químicos varían durante la reacción. Esta variación continúa hasta que G (que depende de los μ_i y de los n_i a T y P constantes) alcanza su valor mínimo (Fig. 4.3) y se cumple la condición (4.98). La Figura 4.9 representa esquemáticamente G frente a ξ para el transcurso de una reacción a T y P constantes. Para T y V constantes, se reemplaza G por A en la discusión precedente.

La cantidad $\Sigma_i \nu_i \mu_i$ en la condición de equilibrio (4.98) se escribe a menudo como $\Delta_r G$ (donde r significa «de reacción») o como ΔG, de forma que esta notación se convierte en $\Delta_r G = 0$, donde $\Delta_r G \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i$. Sin embargo, $\Sigma_i \nu_i \mu_i$ no es el cambio real de G en el sistema de la reacción y el Δ_r en $\Delta_r G$ significa realmente $(\partial/\partial\xi)_{T,P}$. (Véase la Sección 11.9 para una discusión adicional.)

Nótese el parecido entre la condición de equilibrio químico (4.98) y la condición de equilibrio de fases (4.88). Si consideramos el movimiento de una sustancia desde una fase β a una fase δ como si fuera la reacción química $A_i^\beta \rightarrow A_i^\delta$,

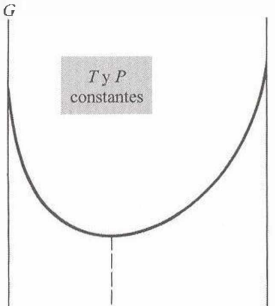


FIGURA 4.9
Energía de Gibbs frente al avance de la reacción en un sistema mantenido a T y P constantes.

entonces $\nu = -1$ para A_i^β y $\nu = 1$ para A_i^δ. La Ecuación (4.98) nos da $-\mu_i^\beta + \mu_i^\delta = 0$, que es la misma que (4.88).

4.10 ENTROPÍA Y VIDA

La segunda ley de la termodinámica es la ley del aumento de la entropía. Mayor entropía significa mayor desorden. Los organismos vivos mantienen un alto grado de orden interno. Por tanto, uno podría preguntarse si los procesos de la vida violan la segunda ley.

Primero debemos establecer si tiene sentido definir la entropía para un organismo vivo. En un organismo vivo ocurren procesos constantemente y el organismo no está en un estado de equilibrio. Sin embargo, el análisis de la Sección 4.2 muestra que puede definirse la entropía de sistemas en no-equilibrio. Podemos entonces discutir si los seres vivos obedecen la segunda ley.

Hemos de observar, en primer lugar, que la relación $\Delta S \geq 0$ es aplicable sólo a sistemas cerrados y térmicamente aislados de su entorno [véase la Ecuación (3.37)]. Los organismos vivos son sistemas abiertos, puesto que toman y expelen materia; además intercambian calor con el exterior. De acuerdo con la segunda ley, debemos tener $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}} \geq 0$ para un organismo, pero ΔS_{sist} (ΔS del organismo) puede ser positivo, negativo o cero. Cualquier disminución de S_{sist} debe, según la segunda ley, ser compensada por un incremento de S_{ent} de magnitud igual o mayor que la disminución de S_{sist}. Por ejemplo, durante la congelación de agua a hielo, que es un estado más ordenado, S_{sist} disminuye, pero el flujo de calor del sistema al entorno aumenta S_{ent}.

Las variaciones de entropía en sistemas abiertos pueden analizarse como sigue. Sea dS_{sist} el cambio de entropía de cualquier sistema (abierto o cerrado) durante un intervalo de tiempo infinitesimal dt. Sea dS_i la variación de la entropía del sistema debido a procesos que ocurren enteramente en el interior del sistema durante dt. Sea dS_e el cambio de entropía del sistema debido a los intercambios de energía y materia entre el sistema y su entorno durante dt. Cualquier flujo de calor dq desde o hacia el sistema que ocurra como resultado de reacciones químicas en el sistema se considera que contribuye a dS_e. Tenemos $dS_{\text{sist}} = = dS_i + dS_e$. En lo que concierne a los cambios internos del sistema, podemos considerar a éste como si fuera un sistema aislado de su entorno; por consiguiente, de (3.38) y (3.35) se deduce $dS_i \geq 0$, donde la desigualdad se cumple en los procesos irreversibles internos. Sin embargo, dS_e puede ser positivo, negativo o cero, y dS_{sist} puede ser positivo, negativo o cero.

El estado de un organismo vivo plenamente desarrollado se mantiene aproximadamente igual de un día a otro. El organismo no se encuentra en un estado de equilibrio, pero sí cercano a un estado estacionario. Por tanto, en un período de 24 horas, ΔS_{sist} de un organismo plenamente desarrollado está próximo a cero: $\Delta S_{\text{sist}} \approx 0$. Los procesos internos de reacciones químicas, difusión, flujo sanguíneo, etc., son irreversibles, por tanto $\Delta S_i > 0$ en el organismo, por lo que ΔS_e debe ser negativo para compensar el ΔS_i positivo. Podemos dividir ΔS_e en un término debido al intercambio de calor con el entorno y un término debido al intercambio de materia con el entorno. El signo de q, y por tanto el signo de la parte de ΔS_e debido al intercambio de calor, puede ser positivo o negativo, dependiendo de si el entorno está más caliente o más frío que el organismo. Nos concentraremos en la parte de ΔS_e debida al intercambio de materia. El organismo ingiere moléculas

grandes altamente ordenadas de baja entropía, tales como proteínas, azúcares y almidón, cuya entropía por unidad de masa es pequeña. El organismo excreta productos residuales que contienen moléculas menores, menos ordenadas, cuya entropía por unidad de masa es elevada. Por tanto, la entropía de los alimentos ingeridos es menor que la entropía de los productos excretados que se devuelven al entorno; esto conserva ΔS_e negativo. El organismo desecha materia con un contenido mayor de entropía que la materia que toma, cediendo, de este modo, entropía al medio para compensar la entropía producida en los procesos internos irreversibles.

El análisis precedente muestra que no hay razón para creer que los organismos vivos violen la segunda ley. Una demostración cuantitativa de esto mediante medidas de $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$ para un organismo y su entorno sería una difícil tarea. [Usando datos metabólicos y ecuaciones de termodinámica irreversible, se ha estimado dS_i/dt para embriones de pollo como una función positiva del tiempo y se ha encontrado que es positiva; véase D. Briedis y R. C. Seagrave, *J. Theor. Biol.*, **110**, 173 (1984).]

4.11 RESUMEN

La energía de Helmholtz A y la energía de Gibbs G son funciones de estado definidas por $A \equiv U - TS$ y $G \equiv H - TS$. La condición de que la entropía total del sistema más el entorno sea máxima en el equilibrio lleva a la condición de que A o G de un sistema cerrado en el que sólo se pueda realizar trabajo P-V sean mínimas si se alcanza el equilibrio a T y V constantes o a T y P constantes, respectivamente.

La primera ley $dU = dq + dw$ combinada con la expresión de la segunda ley $dq_{\text{rev}} = T\,dS$ lleva a $dU = T\,dS - P\,dV$ (la ecuación de Gibbs para dU) para un proceso reversible en un sistema cerrado capaz de realizar trabajo P-V solamente. Esta ecuación, las definiciones $H \equiv U + PV$, $A \equiv U - TS$, $G \equiv H - TS$ y las ecuaciones de las capacidades caloríficas $C_P = (\partial H/\partial P)_P = T(\partial S/\partial T)_P$ y $C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$ son las ecuaciones básicas de un sistema cerrado en equilibrio.

A partir de las ecuaciones de Gibbs para dU, dH y dG, se hallaron las expresiones para las derivadas de U, H y G con respecto a T, P y V en función de las propiedades fácilmente medibles C_P, α y κ. Aplicando la relación de reciprocidad de Euler a $dG = -S\,dT + V\,dP$ resulta $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$; $(\partial S/\partial V)_T$ se obtiene de forma análoga a partir de la ecuación de Gibbs para dA. Estas relaciones permiten calcular ΔU, ΔH y ΔS en cambios de estado arbitrarios.

En un sistema (abierto o cerrado) en equilibrio térmico y mecánico con trabajo P-V únicamente, se tiene $dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha$, donde el potencial químico de la sustancia i en la fase α se define como $\mu_i^\alpha \equiv (\partial G^\alpha/\partial n_i^\alpha)_{T,P,n_{j\neq i}^\alpha}$. Esta expresión para dG se cumple durante una reacción química irreversible o el transporte de materia entre fases.

La condición de equilibrio entre fases es que para cada sustancia i, el potencial químico μ_i debe ser el mismo en cada fase en la que i esté presente: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. La condición para que exista equilibrio químico es que $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$, donde los ν_i son los coeficientes estequiométricos de la reacción, negativos para los reactivos y positivos para los productos. Los potenciales químicos son las propiedades clave de la termodinámica química, ya que determinan el equilibrio de fases y el equilibrio químico.

Los tipos de cálculos importantes tratados en este capítulo incluyen:

- Cálculo de ΔU, ΔH y ΔS en cambios de la temperatura y la presión del sistema, y cálculo de ΔG y ΔA en procesos isotérmicos (Sec. 4.6).
- Cálculo de $C_P - C_V$, $(\partial U/\partial V)_T$, $(\partial H/\partial P)_T$, $(\partial S/\partial T)_P$, $(\partial S/\partial P)_T$, etc., a partir de propiedades fácilmente medibles (C_P, α, κ) (Sec. 4.5).

Aunque este ha sido un capítulo matemático y extenso, ha introducido conceptos y resultados que se encuentran en el corazón de la termodinámica química y servirán como fundamento de los restantes capítulos termodinámicos.

LECTURAS ADICIONALES

Zemansky y Dittman, caps. 9, 14; *Denbigh*, cap. 2; *Andrews* (1971), caps. 13, 15, 20, 21; *Van Wylen y Sonntag*, cap. 10; *Lewis y Randall*, Apén. 6; *McGlashan*, caps. 6, 8.

PROBLEMAS

Sección 4.1

4.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) Las cantidades U, H, A y G tienen todas las mismas dimensiones. (*b*) La relación $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ es válida para cualquier proceso. (*c*) $G = A + PV$. (*d*) En cualquier sistema en equilibrio térmico y mecánico y capaz de realizar sólo trabajo P-V, la función de estado G es mínima cuando se alcanza el equilibrio material. (*e*) La energía de Gibbs de 12 g de hielo a 0 °C y 1 atm es menor que la energía de Gibbs de 12 g de agua líquida a 0 °C y 1 atm. (*f*) Las cantidades $S\,dT$, $T\,dS$, $V\,dP$ y $\int_1^2 V\,dP$ tienen todas dimensiones de energía.

4.2. Calcule ΔG, ΔA y ΔS_{univ} para cada uno de los siguientes procesos e indique cualquier aproximación que se realice: (*a*) fusión reversible de 36,0 g de hielo a 0 °C y 1 atm (use datos del Problema 2.48); (*b*) vaporización reversible de 39 g de C_6H_6 en su punto de ebullición normal: 80,1 °C y 1 atm; (*c*) expansión adiabática de 0,100 moles de un gas perfecto en el vacío (experimento de Joule) con una temperatura inicial de 300 K, si el volumen inicial es de 2,00 L y el volumen final de 6,00 L.

Sección 4.5

4.3. Exprese cada una de las siguientes velocidades de variación en términos de las funciones de estado. (*a*) La velocidad de variación de U con respecto a la temperatura en un sistema que se mantiene a volumen constante. (*b*) La velocidad de variación de H con respecto a la temperatura en un sistema que se mantiene a presión constante. (*c*) La velocidad de variación de S con respecto a la temperatura en un sistema que se mantiene a presión constante.

4.4. La relación $(\partial U/\partial S)_V = T$ [Ec. (4.37)] es importante porque relaciona las tres funciones de estado termodinámicas fundamentales U, S y T. La recíproca de esta relación, $(\Delta S/\Delta U)_V = 1/T$, muestra que la entropía siempre aumenta cuando la energía interna aumenta a volumen constante. Use la ecuación de Gibbs para dU para demostrar que $(\partial S/\partial V)_U = P/T$.

4.5. Verifique las relaciones de Maxwell (4.44) y (4.45).

4.6. Use los datos que preceden a la Ecuación (4.54) para calcular para el agua a 30 °C y 1 atm: (*a*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*b*) μ_{JT}.

4.7. Dado que para el $CHCl_3$ a 25 °C y 1 atm, $\rho = 1{,}49$ g/cm^3, $C_{P,m} = 116$ J/(mol K), $\alpha = 1{,}33 \times 10^{-3}$ K^{-1} y $\kappa = 9{,}8 \times 10^{-5}$ atm^{-1}, calcule $C_{V,m}$ para el $CHCl_3$ a 25 °C y 1 atm.

4.8. Para un líquido con valores típicos $\alpha = 10^{-3}$ K^{-1}, $\kappa = 10^{-4}$ atm^{-1}, $V_m = 50$ cm^3/mol, $C_{P,m} = 40$ cal/mol K, calcule a 25 °C y 1 atm: (*a*) $(\partial H_m/\partial T)_P$; (*b*) $(\partial H_m/\partial P)_T$; (*c*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*d*) $(\partial S_m/\partial T)_P$; (*e*) $(\partial S_m/\partial P)_T$; (*f*) $C_{V\,m}$; (*g*) $(\Delta A/\Delta V)_T$.

4.9. Demuestre que $(\partial U/\partial P)_T = -TV\alpha + PV\kappa$: (*a*) comenzando por la ecuación de Gibbs para dU; (*b*) partiendo de (4.47) para $(\partial U/\partial V)_T$.

4.10. Demuestre que $(\partial U/\partial T)_P = C_P - PV\alpha$: (*a*) comenzando por $dU = T\,dS - P\,dV$; (*b*) sustituyendo (4.26) en (4.30).

4.11. Partiendo de $dH = T\,dS + V\,dP$, demuestre que $(\partial H/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - 1/\kappa$.

4.12. Considere sólidos, gases y líquidos a presiones bajas o moderadas. ¿Para cuál de ellos $C_{P,m} - C_{V,m}$ es generalmente: (*a*) ¿mayor?; (*b*) ¿menor?

4.13. Verifique la *ecuación de Gibbs-Helmholtz*: $[\partial(G/T)/\partial T]_P = -H/T^2$.

4.14. Obtenga las ecuaciones en (4.31) para $(\partial S/\partial T)_P$ y $(\partial S/\partial T)_V$ a partir de las ecuaciones de Gibbs (4.33) y (4.34) para dU y dH.

4.15. Demuestre que $\mu_J = (P - \alpha T\kappa^{-1})/C_V$, donde μ_J es el coeficiente de Joule.

4.16. Cierto gas obedece la ecuación de estado $PV_m = RT(1 + bP)$, donde b es una constante. Pruebe que para este gas: (*a*) $(\partial U/\partial V)_T = bP^2$; (*b*) $C_{P,m} - C_{V,m} = R(1 + bP)^2$; (*c*) $\mu_{JT} = 0$.

4.17. Use las Ecuaciones (4.30), (4.42) y (4.48) para demostrar que $(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P$. Los volúmenes de las sustancias aumentan aproximadamente de forma lineal con T, por lo que $\partial^2 V/\partial T^2$ es en general bastante pequeño. En consecuencia, la dependencia de C_P con la presión puede despreciarse generalmente, excepto si se trata de presiones muy elevadas.

4.18. El volumen del Hg en el intervalo de temperaturas de 0 a 100 °C a 1 atm viene dado por $V = V_0(1 + at + bt^2)$, donde $a = 0{,}18182 \times 10^{-3}\ °C^{-1}$, $b = 0{,}78 \times 10^{-8}\ °C^{-2}$, y donde V_0 es el volumen a 0 °C y t es la temperatura Celsius. La densidad del mercurio a 1 atm y 0 °C es 13,595 g/cm^3. (*a*) Use el resultado del Problema 4.17 para calcular $(\partial C_{P,m}/\partial P)_T$ para el mercurio a 25 °C y 1 atm. (*b*) Dado que $C_{P,m}$ del mercurio a 1 atm y 25 °C es 6,66 cal mol^{-1} K^{-1}. Calcule $C_{P,m}$ para el mercurio a 25 °C y 10^4 atm.

4.19. Para un líquido que obedece la ecuación de estado $V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT$ [Ec. (1.40)]. Halle expresiones para cada una de las siguientes propiedades en función de las constantes c, de C_P, P, T y V: (*a*) $C_P - C_V$; (*b*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*c*) $(\partial S/\partial P)_T$; (*d*) μ_{JT}; (*e*) $(\partial S/\partial T)_P$; (*f*) $(\partial G/\partial P)_T$.

4.20. Un proceso reversible y adiabático es un proceso isoentrópico (S constante). (*a*) Sea $\alpha_S = V^{-1}(\partial V/\partial T)_S$. Utilice la primera ecuación de Maxwell en (4.44) y las Ecuaciones (1.32), (1.35) y (4.31) para demostrar que $\alpha_S = -C_V\kappa/TV\alpha$. (*b*) Evalúe α_S para un gas perfecto. Integre el resultado, suponiendo que C_V es constante, y verifique que obtiene la Ecuación (2.76) para un proceso adiabático reversible en un gas perfecto. (*c*) La compresibilidad adiabática es $\kappa_S \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_S$. Comenzando por $(\partial V/\partial P)_S = (\partial V/\partial T)_S (\partial T/\partial P)_S$, demuestre que $\kappa_S = C_V\kappa/C_P$.

4.21. Como todos los gases ideales son perfectos (Sec. 4.5) y como para un gas perfecto $(\partial H/\partial P)_T = 0$ [Ec. (2.70)], tenemos que $(\partial H/\partial P)_T = 0$ en un gas ideal. Verifique este resultado directamente a partir de (4.48).

4.22. La Ecuación (4.58) mostraba que $U_{\text{intermol,m}} = -a/V_m$ en un gas que cumpla la ecuación de estado de Van der Waals. Para moléculas comunes de pequeño y mediano tamaño, a se encuentra típicamente entre 10^6 y 10^7 cm^6 atm mol^{-2} (Sec. 8.4). Calcule el intervalo de valores típicos de $U_{\text{intermol,m}}$ en un gas a 25 °C y 1 atm. Repita el cálculo para 25 °C y 40 atm.

4.23. (*a*) Para el $(C_2H_5)_2O$, use la Figura (4.4) para calcular ΔU_m de la vaporización de líquido a gas a 1 atm y 35 °C, dado que $V_m = 107$ cm^3/mol para el líquido a 35 °C y 1 atm. (*b*) El valor experimental de ΔH_m de vaporización del $(C_2H_5)_2O$ es 6,4 kcal/mol a 32 °C. Calcule ΔU_m experimental de vaporización.

4.24. (*a*) Para los líquidos a 1 atm, las fuerzas intermoleculares atractivas aportan la principal contribución a U_{intermol}. Use la ecuación de Van der Waals (4.58) y el valor de la constante a de Van der Waals $1{,}34 \times 10^6$ cm^6 atm mol^{-2} del Ar para mostrar que en el Ar líquido o gaseoso,

$$U_m \approx -(1{,}36 \times 10^5\ \text{J cm}^3/\text{mol}^2)/V_m + \\ + [12{,}5\ \text{J/(mol K)}]T + \text{constante}$$

(*b*) Calcule las energías traslacional e intermolecular del argón líquido y gaseoso a 1 atm y 87,3 K (el punto normal de ebullición). La densidad del líquido es 1,38 g/cm^3 a 87 K. (*c*) Calcule ΔU_m de vaporización del argón en su punto normal de ebullición y compare el resultado con el valor experimental de 5,8 kJ/mol.

Sección 4.6

4.25. ¿Verdadero o falso? (*a*) ΔG no está definida para un proceso en el que T varía. (*b*) $\Delta G = 0$ para un cambio de fase reversible a T y P constantes.

4.26. Calcule ΔG y ΔA cuando 2,50 moles de un gas perfecto con $C_{V,m} = 1{,}5R$ varía de 28,5 L y 400 K a 42,0 L y 400 K.

4.27. Indique si ΔA y ΔG para los procesos del Problema 2.44 (*a*, *b*, *d*, *e* y *f*) son positivos, cero o negativos.

4.28. Calcule ΔA y ΔG cuando un mol de vapor de agua inicialmente a 200 °C y 1 bar experimenta un proceso cíclico para el que $w = 145$ J.

4.29. (*a*) Halle ΔG en la fusión de 50,0 g de hielo a 0 °C y 1 atm. (*b*) Halle ΔG para la congelación del agua superenfriada del Problema 3.15.

4.30. Calcule ΔA y ΔG cuando 0,200 moles de He(g) se mezclan a T y P constantes con 0,300 moles de $O_2(g)$ a 27 °C. Suponga que son gases ideales.

4.31. Suponga que 1,00 mol de agua inicialmente a 27 °C y 1 atm experimenta un proceso cuyo estado final es 100 °C y 50 atm. Utilice los datos que preceden a la Ecuación (4.54) y la aproximación de que las variaciones con la presión y temperatura de α, κ y C_P pueden despreciarse para calcular: (*a*) ΔH; (*b*) ΔU; (*c*) ΔS.

4.32. Calcule ΔG para la compresión isotérmica de 30,0 g de agua desde 1,0 atm hasta 100,0 atm a 25 °C; desprecie la variación de V con P.

4.33. Cierto gas obedece la ecuación de estado $PV_m = RT(1 + bP + cP^2)$, donde b y c son constantes. Encuentre expresiones de ΔH_m y ΔS_m para un cambio de estado de este gas de (P_1, T_1) a (P_2, T_2); desprecie la dependencia de $C_{P,m}$ respecto a P y T.

4.34. Si 1,00 mol de agua a 30,00 °C se comprime reversible y adiabáticamente de 1,00 a 10,00 atm, calcule el volumen final usando expresiones del Problema 4.20 y despreciando las variaciones de κ_S con la temperatura y la presión. Calcule también la temperatura final. Después use la primera ley y la expresión de $(\partial V/\partial P)_S$ en el Problema 4.20 para calcular ΔU; compare el resultado con la respuesta aproximada del Problema 2.46. Véase la Ecuación (4.54) y los datos anteriores a esta ecuación.

4.35. Use un resultado del ejemplo que sigue a la Ecuación (4.55) para obtener una expresión de ΔU para un gas que obedece la ecuación de Van der Waals y experimenta un cambio de estado.

Sección 4.7

4.36. ¿Verdadero o falso? (*a*) El potencial químico μ_i es una función de estado. (*b*) μ_i es una propiedad intensiva. (*c*) μ_i en una fase debe permanecer constante si T, P y x_i permanecen constantes en la fase. (*d*) Las unidades de μ_i en el SI son J/mol. (*e*) La definición de μ_i para un sistema de una sola fase es $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*f*) El potencial químico de la acetona pura líquida a 300 K y 1 bar es igual a la G_m de la acetona líquida a 300 K y 1 bar. (*g*) El potencial químico del benceno en una disolución de benceno y tolueno a 300 K y 1 bar debe ser igual a la G_m del benceno puro a 300 K y 1 bar.

4.37. Demuestre que

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_{j\neq i}} = (\partial H/\partial n_i)_{S,P,n_{j\neq i}} = (\partial A/\partial n_i)_{T,V,n_{j\neq i}}$$

4.38. Use la Ecuación (4.75) para obtener $dq = T\,dS + \Sigma_i \mu_i\,dn_i$, en un sistema cerrado de una fase con trabajo P-V solamente, en equilibrio térmico y mecánico. Esta expresión proporciona dq durante una reacción química. Como la reacción es irreversible, $dq \neq T\,dS$.

Sección 4.8

4.39. ¿Verdadero o falso? (*a*) El potencial químico del benceno en una disolución de benceno y tolueno debe ser igual al potencial químico del tolueno en dicha solución. (*b*) El potencial químico de la sacarosa en una disolución de sacarosa y agua a 300 K y 1 bar debe ser igual a la energía de Gibbs molar de la sacarosa sólida a 300 K y 1 bar. (*c*) El potencial químico de la sacarosa en una disolución saturada de sacarosa en agua a 300 K y 1 bar debe ser igual a la energía de Gibbs molar de la sacarosa sólida a 300 K y 1 bar. (*d*) Si las fases α y β están en equilibrio, el potencial químico de la fase α debe ser igual al potencial químico de la fase β.

4.40. Escriba la(s) condición(es) del equilibrio material entre fases para cada uno de los siguientes sistemas cerrados: (*a*) hielo en equilibrio con agua líquida; (*b*) sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa saturada de sacarosa; (*c*) un sistema de dos fases que consta de una disolución saturada de éter en agua y una disolución saturada de agua en éter; (*d*) hielo en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa.

4.41. Para cada una de las siguientes parejas de sustancias, diga cuál de ellas tiene mayor potencial químico, o si éste es el mismo: (*a*) $H_2O(l)$ a 25 °C y 1 atm, $H_2O(g)$ a 25 °C y 1 atm; (*b*) $H_2O(s)$ a 0 °C y 1 atm, $H_2O(l)$ a 0 °C y 1 atm; (*c*) $H_2O(s)$ a −5 °C y 1 atm, $H_2O(l)$ sobreenfriada a −5 °C y 1 atm; (*d*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25 °C y 1 atm, $C_6H_{12}O_6(ac)$ en una disolución acuosa insaturada a 25 °C y 1 atm; (*e*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25 °C y 1 atm, $C_6H_{12}O_6(ac)$ en una disolución acuosa saturada a 25 °C y 1 atm; (*f*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25 °C y 1 atm, $C_6H_{12}O_6(ac)$ en una disolución supersaturada a 25 °C y 1 atm. (*g*) ¿Qué sustancia en (*a*) tiene mayor G_m?

4.42. Explique por qué la condición de igualdad de potenciales químicos para el hielo en equilibrio con agua líquida a 0 °C y 1 atm es equivalente a $\Delta G = 0$ para $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$.

Sección 4.9

4.43. Indique el valor de los coeficientes estequiométricos, ν, para cada una de las especies de la reacción:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

4.44. Escriba la condición de equilibrio químico para $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ en un sistema cerrado.

4.45. Suponga la reacción $2O_3 \rightarrow 3O_2$: un sistema cerrado contiene inicialmente 5,80 moles de O_2 y 6,20 moles de O_3. Posteriormente, se encuentra que hay 7,10 moles de O_3. ¿Cuál es el valor de ξ?

General

4.46. Indique cuáles de las siguientes cantidades deben ser iguales en las dos fases para el $H_2O(s)$ a 0 °C y 1 atm y el $H_2O(l)$ a 0 °C y 1 atm: (*a*) S_m; (*b*) U_m; (*c*) H_m; (*d*) G_m; (*e*) μ; (*f*) V_m.

4.47. Considere un sistema de dos fases que consta de agua líquida en equilibrio con vapor de agua; el sistema se mantiene en un baño a temperatura constante. (*a*) Suponga que aumentamos reversiblemente el volumen del sistema, manteniendo T y P constantes, lo que produce la vaporización de parte del líquido. Indique si ΔH, ΔS, ΔS_{univ} y ΔG son cantidades positivas, negativas o cero. (*b*) Suponga que eliminamos súbitamente parte del vapor de agua manteniendo T y V constantes. Esto reduce la presión por debajo de la presión de vapor de equilibrio del agua, y el agua líquida se evapora a T y V constantes hasta recuperar la presión de vapor de equilibrio. En este proceso de evaporación establezca si ΔU, ΔS, ΔS_{univ} y ΔA son mayor, menor o igual a cero.

4.48. Para cada uno de los siguientes procesos, señale si alguna de las magnitudes ΔU, ΔH, ΔS, ΔS_{univ}, ΔA y ΔG debe ser cero. (*a*) Un gas no ideal que recorre un ciclo de Carnot. (*b*) Quemado de hidrógeno en un calorímetro adiabático de volumen constante. (*c*) Expansión Joule-Thomson de un gas no ideal. (*d*) Fusión del hielo a 0 °C y 1 atm.

4.49. Dé un ejemplo de un líquido con $(\partial U/\partial V)_T$ negativo.

4.50. Indique el nombre de las siguientes letras griegas y su significado en termodinámica: (*a*) ν; (*b*) μ; (*c*) ξ; (*d*) α; (*e*) κ; (*f*) ρ.

4.51. Exprese las condiciones de aplicabilidad de cada una de estas ecuaciones: (*a*) $dU = dq + dw$; (*b*) $dU = T\,dS - P\,dV$; (*c*) $dU = T\,dS - P\,dV + \Sigma_i \Sigma_\alpha \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha$.

4.52. ¿Cuáles son las unidades SI de: (*a*) ΔG; (*b*) ΔS_m; (*c*) C_p; (*d*) μ_i.

4.53. En un sistema cerrado con trabajo *P-V* solamente: (*a*) indique la condición de equilibrio de fases; (*b*) indique la ecuación que da la condición del equilibrio químico; (*c*) explique por qué $dG = 0$ no es la respuesta a (*a*) y (*b*).

4.54. En un sistema cerrado en el que sólo se efectúa trabajo *P-V* y que se mantiene en condiciones de *T* y *P* constantes, demuestre que $dS = dq/T - dG/T$ para un cambio material irreversible. (*Sugerencia*: Comience con $G \equiv H - TS$.)

4.55. Se denomina **ecuación fundamental de estado** a aquella que nos dé la variación de G_m con respecto a *T* y *P* para una sustancia pura (o la variación de A_m en función de *T* y *V*). A partir de la ecuación fundamental de estado se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas de una sustancia dada. Exprese cada una de las siguientes propiedades en función de G_m, *T*, *P*, $(\partial G_m/\partial T)_P$, $(\partial G_m/\partial P)_T$, $(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P$, $(\partial^2 G_m/\partial P^2)_T$ y $(\partial^2 G_m/\partial P \partial T)$. (*a*) S_m; (*b*) V_m; (*c*) H_m; (*d*) U_m; (*e*) $C_{P,m}$; (*f*) $C_{V,m}$; (*g*) α; (*h*) κ. [Usando ecuaciones como (4.60) y (4.63) para ΔH y ΔS y datos experimentales para C_p, α y κ, se puede obtener una ecuación fundamental de estado de la forma $G_m = f(T, P)$, asignándose arbitrariamente a *U* y *S* un valor nulo para algún estado de referencia, que generalmente se considera el punto triple del agua. Se han obtenido ecuaciones fundamentales de estado exactas para varios fluidos. Las ecuaciones fundamentales de estado del H_2O contienen aproximadamente 50 parámetros cuyos valores respectivos se han tomado de forma que se ajusten bien a los datos experimentales; véanse A. Saul y W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1537 (1989); P. G. Hill, *ibíd.*, **19**, 1233 (1990).]

4.56. Cuando 3,00 moles de un determinado gas se calientan reversiblemente de 275 K y 1 bar a 375 K y 1 bar, ΔS es 20,0 J/K. Indique si cuando 3,00 moles de dicho gas se calientan irreversiblemente de 275 K y 1 bar a 375 K y 1 bar, ΔS será mayor, menor o igual a 20,0 J/K.

4.57. En cada uno de los siguientes grupos de magnitudes, todas excepto una tienen algo en común. Indique en cada caso qué tienen en común y cuál de las magnitudes no pertenece al grupo. (En algunos casos, puede ser posible más de una respuesta para la propiedad en común.) (*a*) C_V, C_p, *U*, *T*, *S*, *G*, *A*, *V*; (*b*) *H*, *U*, *G*, *S*, *A*.

4.58. Indique para cada una de las siguientes afirmaciones cuál función de estado es la descrita. (*a*) Permite encontrar las velocidades de la variación de la entalpía y de la entropía con respecto a la temperatura a presión constante. (*b*) Determina si una sustancia *i* en la fase α está en equilibrio de fase con *i* en la fase β. (*c*) Permite encontrar las velocidades de la variación de *U* y de *S* con respecto a *T* a *V* constante. (*d*) Es máxima cuando un sistema aislado alcanza el equilibrio. (*e*) Es máxima cuando un sistema alcanza el equilibrio. (*f*) Es mínima cuando un sistema cerrado capaz sólo de realizar trabajo *P-V* y que se mantiene a *T* y *P* constantes alcanza el equilibrio.

4.59. ¿Verdadero o falso? (*a*) $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ para todos los gases. (*b*) $C_{P,m} - C_{V,m} = TV\alpha^2/\kappa$ para cualquier sustancia. (*c*) ΔG es siempre cero en los procesos reversibles en sistemas cerrados capaces de realizar trabajo *P-V* solamente. (*d*) La energía de Gibbs de un sistema cerrado con trabajo *P-V* únicamente es siempre mínima en equilibrio. (*e*) El trabajo efectuado por un sistema cerrado puede exceder la disminución de energía interna del sistema. (*f*) ΔG debe ser negativa en un proceso irreversible, isotérmico e isobárico en un sistema cerrado capaz de efectuar trabajo *P-V* solamente. (*g*) $G_{sist} + G_{ent}$ es constante para cualquier proceso. (*h*) ΔS es positivo en todo proceso irreversible. (*i*) $\Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$ es positivo en todo proceso irreversible. (*j*) $\Delta(TS) = S\,\Delta T + T\,\Delta S$. (*k*) $\Delta(U - TS) = \Delta U - \Delta(TS)$. (*l*) $(\partial V/\partial T)_p = \Delta V/\Delta T$ en un proceso a presión constante. (*m*) Si un sistema permanece en equilibrio térmico y mecánico durante un proceso, *T* y *P* son constantes a lo largo del proceso. (*n*) La entropía *S* de un sistema cerrado únicamente con trabajo *P-V* es siempre máxima en el equilibrio. (*o*) Si $a > b$, entonces se debe cumplir $ka > kb$, donde *k* es una constante distinta de cero.

CAPÍTULO

5

FUNCIONES TERMODINÁMICAS NORMALES DE REACCIÓN

Hemos encontrado que la condición de equilibrio químico para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ es $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$, [Ec. (4.98)]. Para aplicar de manera efectiva esta condición a las reacciones químicas, necesitaremos tablas de propiedades termodinámicas (como G, H y S) para sustancias individuales. El principal asunto de este capítulo es cómo usar los datos experimentales para construir dichas tablas. En estas tablas, las propiedades se refieren a sustancias en un determinado estado denominado estado normal*, por lo que este capítulo comienza por la definición de dicho estado (Sec. 5.1). A partir de las tablas de propiedades termodinámicas normales, se pueden calcular las variaciones en la entalpía, entropía y energía de Gibbs normales para las reacciones químicas. Los Capítulos 6 y 11 muestran cómo se pueden calcular las constantes de equilibrio de las reacciones químicas a partir de tales cambios en las propiedades normales.

5.1

ESTADOS NORMALES DE LAS SUSTANCIAS PURAS

El **estado normal** (o estándar) de una sustancia pura se define como sigue. Para un sólido o líquido puro, se define como el estado correspondiente a una presión $P = 1$ bar [Ec. (1.11)] y a una temperatura T, donde T es la temperatura de interés. Por lo tanto, para cada valor de T existe un único estado normal de una sustancia pura. El símbolo para un estado normal es el símbolo de grado (que se lee generalmente «cero») como superíndice, con la temperatura escrita como subíndice. Por ejemplo, el volumen molar de un sólido o líquido puro a 1 bar y 200 K se

* Aunque se suele hablar indistintamente de estado o propiedad estándar o normal, hemos preferido usar este último adjetivo en su acepción: «Dícese de lo que por su naturaleza, forma o magnitud se ajusta a ciertas normas fijadas de antemano» (Diccionario de la Real Academia de la Lengua, 22.ª ed. 2001), frente al anglicismo estándar; así pues, de ahora en adelante, cuando hablemos de estado normal debe entenderse como estado patrón o de referencia) *(N. del t.)*.

escribe $V^\circ_{m,200}$, donde el superíndice «grado» indica la presión normal de 1 bar y el subíndice 200 la temperatura de 200 K. Para un gas puro, el estado normal a temperatura T se elige como el estado en el que $P = 1$ bar y el gas se comporta como un gas ideal. Puesto que los gases reales no se comportan idealmente a 1 bar, el estado normal de un gas puro es ficticio. El cálculo de las propiedades del gas en el estado normal ficticio a partir de las del gas real se tratará en la Sección 5.4. Resumiendo, los estados normales para sustancias puras son:

Sólido o líquido: $P = 1$ bar, T

Gas: $P = 1$ bar, T, gas ideal **(5.1)***

La presión normal se representa por P°:

$$P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \qquad \textbf{(5.2)}^*$$

Los estados normales para los componentes de las disoluciones se expondrán en los Capítulos 9 y 10.

5.2 ENTALPÍAS NORMALES DE REACCIÓN

Para cualquier reacción química, se define la **entalpía normal de reacción** (o con más propiedad, variación de entalpía normal de reacción) ΔH°_T como la variación de entalpía al transformarse los números estequiométricos de moles de los reactivos puros, separados y cada uno de ellos en sus estados normales a temperatura T, en los números estequiométricos de moles de los productos puros, separados, cada uno de ellos en su estado normal a la misma temperatura T. Con frecuencia, ΔH°_T se denomina *calor de reacción*. (A veces ΔH°_T se representa por $\Delta_r H^\circ_T$, donde el subíndice r significa «reacción».) La magnitud ΔU°_T se define de forma similar.

En la reacción

$$a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

la variación de entalpía normal ΔH°_T viene dada por

$$\Delta H^\circ_T \equiv cH^\circ_{m,T}(\text{C}) + dH^\circ_{m,T}(\text{D}) - aH^\circ_{m,T}(\text{A}) - bH^\circ_{m,T}(\text{B})$$

donde $H^\circ_{m,T}(\text{C})$ es la entalpía molar de la sustancia C en su estado normal a la temperatura T. Para la reacción general [Ec. (4.94)]

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$$

tenemos

$$\Delta H^\circ_T \equiv \sum_i \nu_i H^\circ_{m,T,i} \qquad \textbf{(5.3)}^*$$

donde los ν_i son los coeficientes estequiométricos (positivos para los productos y negativos para los reactivos) y $H^\circ_{m,T,i}$ es la entalpía molar de la sustancia A_i en su

estado normal a la temperatura T. Por ejemplo, en la reacción $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \rightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$, ΔH_T° es

$$\Delta H_T^\circ = 12H_{m,T}^\circ(CO_2, g) + 6H_{m,T}^\circ(H_2O, l) - 2H_{m,T}^\circ(C_6H_6, l) - 15H_{m,T}^\circ(O_2, g)$$

Las letras l y g indican que la sustancia se encuentra en estado líquido o gaseoso, respectivamente.

Puesto que los coeficientes estequiométricos ν_i en (5.3) son adimensionales, las unidades de ΔH_T° son las mismas que las de $H_{m,T,i}^\circ$, es decir, J/mol o cal/mol. El subíndice T en ΔH_T° se suele omitir. Como ΔH_T° es una cantidad molar, se debería escribir como $\Delta H_{m,T}^\circ$. Sin embargo, el subíndice m se omite generalmente, y nosotros también lo haremos.

Observe que ΔH° depende de cómo se escriba la reacción. Así, para

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \tag{5.4}$$

la entalpía normal de reacción ΔH_T° [Ec. (5.3)] es el doble que la de

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \tag{5.5}$$

puesto que cada coeficiente estequiométrico ν_i en (5.4) es el doble del correspondiente coeficiente ν_i en (5.5). Aunque no se puede tener media molécula, sí podemos tener medio mol de O_2, por ello, (5.5) es una forma válida de expresar una reacción en termodinámica química. Para (5.4), se encuentra que $\Delta H_{298}^\circ = -572$ kJ/mol, mientras que para (5.5), $\Delta H_{298}^\circ = -286$ kJ/mol, donde 298 representa 298,15 K. El factor mol^{-1} en ΔH° indica que se da la variación de entalpía normal por mol en la reacción tal y como está escrita, donde la cantidad de reacción que ha ocurrido viene medida por el grado de avance de la reacción ξ (Sec. 4.9). Un valor de ΔH° es la variación de entalpía para $\xi = 1$ mol. Como $\Delta n_i = \nu_i \xi$ [Ec. (4.95)], cuando $\xi = 1$ mol en (5.4), se producen 2 moles de H_2O; en cambio, si $\xi = 1$ mol en (5.5), sólo se produce 1 mol de H_2O.

Queremos ser capaces de calcular ΔH° de una reacción a partir de datos termodinámicos tabulados de los reactivos y de los productos. La definición (5.3) de ΔH_T° contiene la entalpía molar normal $H_{m,T}^\circ$ de cada especie a T. Sin embargo, las leyes de la termodinámica permiten sólo medir *cambios* de entalpías, energías internas y entropías (ΔH, ΔU y ΔS). Por tanto, la termodinámica no proporciona valores absolutos de U, H y S, sino únicamente valores relativos, de forma que no es posible tabular entalpías absolutas de las sustancias. En vez de esto, se tabulan entalpías normales de formación. En la próxima sección se define la entalpía normal de formación $\Delta_f H_{T,i}^\circ$ de la sustancia i y se demuestra que ΔH_T° de la Ecuación (5.3) viene dada por $\Delta H_T^\circ = \Sigma_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ$.

Es posible en principio asignar un valor absoluto a U (y en consecuencia a H) para una sustancia mediante la fórmula de Einstein $E = mc^2$, donde m es la masa relativista de un sistema con energía E, y c es la velocidad de la luz en el vacío. En un sistema en reposo en ausencia de campos externos, E es igual a la energía interna U. Por tanto, para hallar la energía interna absoluta de un mol de agua a una presión y temperatura dadas, multiplicamos simplemente la masa molar por c^2. Sin embargo, este tipo de cálculo es inútil para la termodinámica química, porque el cambio de masa que acompaña a un cambio típico de estado en termodinámica química es demasiado pequeño para ser detectado. Por ejemplo, el aumento de masa al fundirse un mol de hielo es sólo 7×10^{-11} g. [Del Problema 2.48*a*, $\Delta U = 6$ kJ para la fusión, y $\Delta m = \Delta U/c^2 = 6000 \text{ J}/(3 \times 10^8 \text{ m/s})^2 = 7 \times 10^{-14}$ kg.] Por tanto, no podemos

calcular valores absolutos de U y H suficientemente precisos como para ser útiles en termodinámica química.

Abreviaturas para las fases. Las letras *s*, *l* y *g* representan sólido, líquido y gas, respectivamente. Los sólidos que tienen estructura cristalina a nivel molecular se denominan cristalinos (abreviado *cr*), mientras que los sólidos con estructura desordenada se denominan amorfos (abreviado *am*); véase la Sección 24.1. El término **fase condensada** (abreviado *cd*) significa tanto un sólido como un líquido; **fase fluida** (abreviado *fl*) significa tanto un líquido como un gas.

5.3 ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN

La **entalpía normal de formación** (o **calor normal de formación**) de una sustancia pura a la temperatura T, $\Delta_f H^\circ_T$, es ΔH° para el proceso en el que se forma un mol de la sustancia en su estado normal a T a partir de los elementos correspondientes separados a T, encontrándose cada elemento en su forma de referencia. La **forma de referencia** (o **fase de referencia**) de un elemento a la temperatura T se toma en general como la forma del elemento más estable a la presión $P = 1$ bar y a T.

Por ejemplo, la entalpía normal de formación del formaldehído gaseoso $H_2CO(g)$ a 307 K, representada por $\Delta_f H^\circ_{307,H_2CO(g)}$, es la variación de entalpía normal ΔH°_{307} del proceso

$$\text{C(grafito, 307 K, } P^\circ) + \text{H}_2\text{(gas ideal, 307 K, } P^\circ) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(gas ideal, 307 K, } P^\circ) \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{H}_2\text{CO(gas ideal, 307 K, } P^\circ)$$

Los gases de la izquierda se encuentran en sus estados normales, lo que significa que están sin mezclar, cada uno en su estado puro, a la presión normal $P^\circ = 1$ bar y 307 K. A 307 K y 1 bar, las formas más estables del hidrógeno y del oxígeno son $H_2(g)$ y $O_2(g)$, por lo que se usan $H_2(g)$ y $O_2(g)$ como formas de referencia para el hidrógeno y el oxígeno. A 307 K y 1 bar, la forma más estable del carbono es el grafito, no el diamante.

Consideremos $\Delta_f H^\circ$ de HBr(g). A 1 bar, el Br_2 hierve a 331,5 K. Por tanto, $\Delta_f H^\circ_{330}$ de HBr(g) implica Br_2 *líquido* a 330 K y 1 bar reaccionando con $H_2(g)$ en su estado normal, mientras que $\Delta_f H^\circ_{335}$ de HBr(g) implica la reacción del estado normal del *gas* Br_2.

Como los $\Delta_f H^\circ$ son *variaciones* de entalpía, sus valores pueden hallarse a partir de datos experimentales y ecuaciones termodinámicas; véase para más detalles la Sección 5.4.

Para cualquier elemento en su forma de referencia, $\Delta_f H^\circ_T$ es cero. Por ejemplo, $\Delta_f H^\circ_{307}$ del grafito es, por definición, ΔH° de la reacción C(grafito, 307 K, P°) $\rightarrow$ $\rightarrow$ C(grafito, 307 K, P°). No ocurre nada en este «proceso», por lo que su ΔH° es cero. $\Delta_f H^\circ_{307}$ del diamante no es cero, sino igual a ΔH° para la reacción C(grafito, 307 K, P°) $\rightarrow$ C(diamante, 307 K, P°), cuyo valor experimental es 1,9 kJ/mol.

Incluso aunque una forma particular de una sustancia no sea estable a la temperatura T y 1 bar, es posible usar datos experimentales y ecuaciones termodinámicas para calcular $\Delta_f H^\circ_T$. Por ejemplo, $H_2O(g)$ no es estable a 25 °C y 1 bar, pero podemos emplear el calor experimental de vaporización del agua líquida a 25 °C para hallar $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $H_2O(g)$; véase la Sección 5.9 para más detalles.

Ahora demostraremos que la variación de entalpía normal ΔH_T° de una reacción química viene dada por

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \, \Delta_f H_{T,i}^\circ \qquad \textbf{(5.6)*}$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la sustancia i en la reacción y $\Delta_f H_{T,i}^\circ$ es la entalpía normal de formación de la sustancia i a temperatura T.

Para probar (5.6), consideramos la reacción aA + bB $\rightarrow$ cC + dD, donde a, b, c y d son los valores absolutos de los coeficientes estequiométricos y A, B, C y D son las sustancias. La Figura 5.1 muestra dos caminos isotérmicos diferentes para pasar de los reactivos a los productos en sus estados normales. La etapa 1 es una conversión directa de reactivos a productos. La etapa 2 es una conversión de reactivos a elementos en sus estados normales y sus formas de referencia. La etapa 3 es una conversión de elementos a productos. (Por supuesto, los mismos elementos producidos por la descomposición de los reactivos formarán los productos.) Como H es una función de estado, ΔH es independiente del camino y $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Tenemos $\Delta H_1 = \Delta H_T^\circ$ de la reacción. El proceso inverso a 2 formaría aA + bB a partir de sus elementos constituyentes; por tanto,

$$-\Delta H_2 = a \, \Delta_f H_T^\circ(\text{A}) + b \, \Delta_f H_T^\circ(\text{B})$$

donde $\Delta_f H_T^\circ$(A) es la entalpía normal de formación del compuesto A a la temperatura T. La etapa 3 es la formación de cC + dD a partir de sus elementos, por tanto,

$$\Delta H_3 = c \, \Delta_f H_T^\circ(\text{C}) + d \, \Delta_f H_T^\circ(\text{D})$$

La relación $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ toma la forma

$$\Delta H_T^\circ = -a \, \Delta_f H_T^\circ(\text{A}) - b \, \Delta_f H_T^\circ(\text{B}) + c \, \Delta_f H_T^\circ(\text{C}) + d \, \Delta_f H_T^\circ(\text{D})$$

que es la Ecuación (5.6) para la reacción aA + bB $\rightarrow$ cC + dD, puesto que los coeficientes estequiométricos son negativos para los reactivos.

Existen muchas más reacciones químicas que sustancias químicas. En vez de medir y tabular ΔH° para cada posible reacción química, podemos usar (5.6) para calcular ΔH° a partir de valores tabulados de $\Delta_f H^\circ$ de las sustancias implicadas, suponiendo que se haya determinado $\Delta_f H^\circ$ de cada sustancia. La sección siguiente explica cómo se mide $\Delta_f H^\circ$.

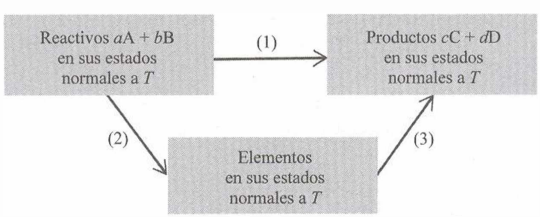


FIGURA 5.1
Etapas para relacionar ΔH° de una reacción con $\Delta_f H^\circ$ de reactivos y productos.

DETERMINACIÓN DE LAS ENTALPÍAS NORMALES DE FORMACIÓN Y DE REACCIÓN

Medida de $\Delta_f H°$. La cantidad $\Delta_f H^\circ_{T,i}$ es $\Delta H°$ para convertir isotérmicamente los elementos puros en sus estados normales y formas de referencia a la sustancia i en su estado normal. Para hallar $\Delta_f H^\circ_{T,i}$, debemos considerar las siguientes etapas:

1. Si cualquiera de los elementos implicados es un gas a T y 1 bar, se calcula ΔH de la transformación hipotética de cada elemento gaseoso desde un gas ideal a T y 1 bar a un gas real a T y 1 bar. Esta etapa es necesaria porque el estado normal de un gas corresponde a un hipotético gas ideal a 1 bar, mientras que sólo existen gases reales a 1 bar. Al final de esta sección facilitaremos el procedimiento para realizar este cálculo.
2. Se mide ΔH al mezclar los elementos puros a T y 1 bar.
3. Mediante $\Delta H = \int_1^2 C_P\, dT + \int_1^2 (V - TV\alpha)\, dP$ [Ec. (4.63)] se calcula ΔH para llevar la mezcla de T y 1 bar a las condiciones en las que se piensa realizar la reacción de formación de la sustancia i. (Por ejemplo, en la combustión de un elemento con oxígeno, podríamos requerir una presión inicial de 30 atm.)
4. Se usa un calorímetro (véase después del Ejemplo 5.1) para medir ΔH de la reacción en la que el compuesto se forma a partir de la mezcla de elementos.
5. Se utiliza (4.63) para calcular ΔH para llevar al compuesto desde el estado en que se forma, hasta T y 1 bar.
6. Si el compuesto i es un gas, se calcula ΔH de la transformación hipotética de i desde un gas real a uno ideal a T y 1 bar.

El resultado neto de estas seis etapas es la conversión de los elementos en sus estados normales a T en el producto i en su estado normal a la temperatura T. La entalpía normal de formación $\Delta_f H^\circ_{T,i}$ es la suma de los seis ΔH. La principal contribución se debe al paso 4, pero en rigor todas las etapas deben incluirse.

Después de calcular $\Delta_f H_f^\circ$ a una temperatura, su valor a otra temperatura puede obtenerse utilizando los datos de C_P para i y para sus elementos constituyentes (Sec. 5.5). En casi todas las tablas termodinámicas encontramos $\Delta_f H°$ a 298,15 K (25 °C). Algunas tablas proporcionan $\Delta_f H°$ a otras temperaturas. En la Figura 5.2 se han representado algunos valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$. Una tabla con valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ se da en el Apéndice. Una vez construida esta tabla, la Ecuación (5.6) puede usarse para calcular ΔH°_{298} de cualquier reacción cuyas especies se encuentren tabuladas.

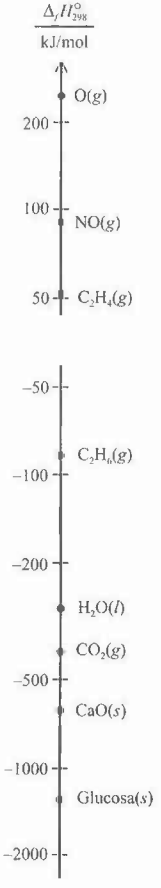


FIGURA 5.2
Valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$. Las escalas son logarítmicas.

EJEMPLO 5.1

Cálculo de $\Delta H°$ a partir de los datos de $\Delta_f H°$

Cuál es ΔH°_{298} en la combustión de un mol del aminoácido más sencillo, la glicina, NH_2CH_2COOH, de acuerdo con

$$NH_2CH_2COOH(s) + \tfrac{9}{4}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + \tfrac{5}{2}H_2O(l) + \tfrac{1}{2}N_2(g) \qquad (5.7)$$

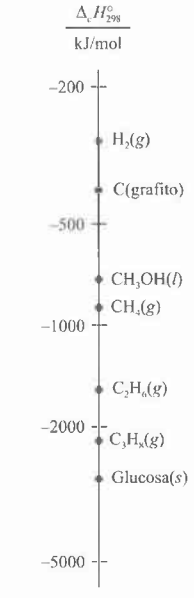


FIGURA 5.3
Entalpías normales de combustión a 25 °C. La escala es logarítmica. Los productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

Sustituyendo los valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ dados en el Apéndice en $\Delta H^\circ_{298} = \Sigma_i\, \nu_i\, \Delta_f H^\circ_{298.i}$ [Ec. (5.6)] se obtiene ΔH°_{298} como

$$[\tfrac{1}{2}(0) + \tfrac{5}{2}(-285{,}830) + 2(-393{,}509) - (-528{,}10) - \tfrac{9}{4}(0)]\ \text{kJ/mol} =$$
$$= -973{,}49\ \text{kJ/mol}$$

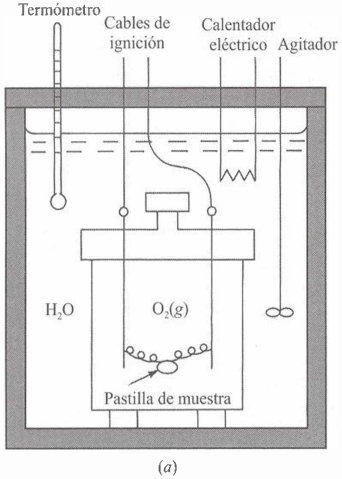
EJERCICIO. Use los datos del Apéndice para calcular ΔH°_{298} para la combustión de 1 mol de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. (*Respuesta*: −5644,5 kJ/mol.)

Calorimetría. Para realizar la etapa 4 del procedimiento precedente para obtener $\Delta_f H^\circ$ de un compuesto es necesario medir ΔH para la reacción química por la que se forma el compuesto a partir de sus elementos. Para ciertos compuestos, esto puede llevarse a cabo en un calorímetro. Debemos considerar la medida de ΔH para las reacciones químicas en general, no sólo para reacciones de formación.

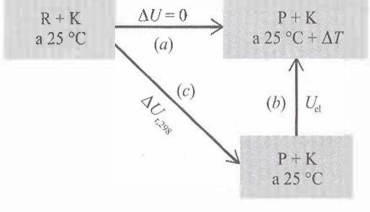
El tipo de reacción más comúnmente estudiada en un calorímetro es la combustión. También se miden calores de hidrogenación, halogenación, neutralización, disolución, dilución, mezcla, transiciones de fase, etc. Las capacidades caloríficas se determinan también en un calorímetro. Las reacciones en las que alguna de las especies son gases (por ejemplo, las reacciones de combustión) se estudian en un calorímetro a volumen constante. Las reacciones en las que no intervienen gases se estudian en un calorímetro a presión constante.

La **entalpía normal de combustión** $\Delta_c H^\circ_T$ de una sustancia es ΔH°_T de la reacción en la que un mol de la sustancia se quema con O_2. Por ejemplo, $\Delta_c H^\circ$ de la glicina sólida es ΔH° de la reacción (5.7). En la Figura 5.3 se representan algunos valores de $\Delta_c H^\circ_{298}$.

Una **bomba calorimétrica adiabática** (Fig. 5.4) se emplea para medir calores de combustión. Representemos por R la mezcla reactiva, por P la mezcla de los reactivos y por K las paredes de la bomba más el baño de agua circundante.



(*a*)



(*b*)

FIGURA 5.4
(*a*) Una bomba calorimétrica adiabática. Las paredes sombreadas son adiabáticas. (*b*) Relaciones energéticas para este calorímetro.

Supongamos que los reactivos están a 25 °C inicialmente. Sea ΔT el incremento de temperatura medio debido a la reacción. El sistema está constituido por la bomba, su contenido y el baño de agua circundante. Este sistema está térmicamente aislado y no efectúa ningún trabajo sobre los alrededores (excepto la despreciable cantidad de trabajo realizado por la expansión del baño de agua cuando su temperatura aumenta). Por tanto, $q = 0$ y $w = 0$. Por consiguiente, $\Delta U = 0$ para la reacción, como se ha indicado en la etapa (a) de la Figura 5.4.

Después de medir con precisión el aumento de temperatura ΔT debido a la reacción, se enfría el sistema hasta que alcanza de nuevo los 25 °C. Luego se mide la cantidad de energía eléctrica U_{el} que debe suministrarse para aumentar la temperatura del sistema desde 25 °C hasta 25 °C + ΔT; esta es la etapa (b) de la Figura 5.4. Tenemos $\Delta U_b = U_{el} = VIt$, donde V, I y t son el voltaje, la intensidad de la corriente y el tiempo.

La cantidad que se quiere obtener, $\Delta_r U_{298}$ (donde r quiere decir reacción), corresponde a la etapa (c). La variación de la función de estado U debe ser la misma por el camino (a) que por el camino (c) + (b), puesto que estos caminos conectan los mismos estados. Por tanto, $\Delta U_a = \Delta U_c + \Delta U_b$ y $0 = \Delta_r U_{298} + U_{el}$. En consecuencia, $\Delta_r U_{298} = -U_{el}$, y el valor de U_{el} medido permite obtener $\Delta_r U_{298}$.

En lugar de usar U_{el}, podríamos proceder del siguiente modo alternativo. Hemos visto que $\Delta_r U_{298} = -\Delta U_b$ (Fig. 5.4b). Si se lleva a cabo la etapa (b) suministrando calor q_b al sistema K + P (en vez de por medio de energía eléctrica), tendremos $\Delta U_b = q_b = C_{K+P}\,\Delta T$, donde C_{K+P} es la capacidad calorífica media del sistema K + P en el intervalo de temperatura. Por tanto,

$$\Delta_r U_{298} = -C_{K+P}\,\Delta T \tag{5.8}$$

Para determinar C_{K+P}, repetimos el experimento de combustión en el mismo calorímetro usando ácido benzoico, cuyo ΔU de combustión se conoce con exactitud. Sean $\Delta_r U'_{298}$, P′ y $\Delta T'$ la variación de energía interna ΔU_{298}, los productos de reacción y el incremento de temperatura asociados a la combustión del ácido benzoico. Análogamente a la Ecuación (5.8), tenemos $\Delta_r U'_{298} = -C_{K+P'}\,\Delta T'$. El valor medido de $\Delta T'$ y el calculado para $\Delta_r U'_{298}$ a partir del ΔU de combustión del ácido benzoico conocido proporcionan entonces la capacidad calorífica $C_{K+P'}$. Los intervalos de temperatura sobre los que se realizan las dos combustiones son muy similares. Además, la principal contribución a $C_{K+P'}$ y C_{K+P} se debe a las paredes de la bomba y al baño de agua. Por estas razones, es una aproximación excelente tomar $C_{K+P'} = C_{K+P}$. (Si el trabajo requiere gran precisión, la diferencia entre las dos se calcula empleando las capacidades caloríficas conocidas de los productos de combustión.) Conociendo C_{K+P}, se calcula $\Delta_r U_{298}$ a partir de la Ecuación (5.8).

Para hallar la variación de energía interna normal ΔU°_{298} en la reacción, debemos tener en cuenta las variaciones de U_R y U_P que se producen cuando los reactivos y los productos se llevan desde los estados en que se encuentran en el calorímetro hasta sus estados normales. Esta corrección es típicamente de un 0,1 % en reacciones de combustión.

(Un análisis similar al de la Figura 5.4*b* permite estimar la temperatura de una llama. Véase el Problema 5.62.)

Para reacciones en las que no intervienen gases, se usa un calorímetro adiabático a presión constante. La discusión es similar a la de la bomba calorimétrica adiabática, pero en vez de V se mantiene constante P, y se mide ΔH en lugar de ΔU.

EJEMPLO 5.2

Cálculo de $\Delta_c U°$ a partir de datos calorimétricos

La combustión de 2,016 g de glucosa sólida ($C_6H_{12}O_6$) a 25 °C en un calorímetro de bomba adiabática con una capacidad calorífica de 9550 J/K produce un aumento de temperatura de 3,282 °C. Encuentre $\Delta_c U°_{298}$ de glucosa sólida.

Despreciando la capacidad calorífica de los productos, la Ecuación (5.8) da $\Delta U = -(9550\ \text{J/K})(3{,}282\ \text{K}) = -31{,}34$ kJ para la combustión de los 2,016 g de glucosa. El experimentador quemó (2,016 g)/(180,16 g/mol) = 0,01119 moles. Por tanto, la ΔU por mol de la glucosa quemada es (−31,34 kJ)/(0,01119 mol) = −2801 kJ/mol, y esta es la $\Delta_c U°_{298}$ si se desprecian las diferencias entre las condiciones en el calorímetro y las condiciones del estado normal.

EJERCICIO. Si 1,247 g de glucosa se queman en un calorímetro de bomba adiabática cuya capacidad calorífica es 11,45 kJ/K, ¿cuál será el aumento de temperatura? (*Respuesta*: 1,693 K.)

Relación entre $\Delta H°$ y $\Delta U°$. El estudio calorimétrico de una reacción da $\Delta U°$ o $\Delta H°$. Mediante $H \equiv U + PV$ es posible obtener la interconversión entre $\Delta H°$ y $\Delta U°$. En un proceso a presión constante, $\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$. Como la presión normal $P°$ [Ec. (5.2)] es la misma para todas las sustancias, la conversión de reactivos puros en sus estados normales a productos es un proceso de presión constante, y para la reacción se tiene

$$\Delta H° = \Delta U° + P°\,\Delta V° \tag{5.9}$$

De forma similar a $\Delta H° = \Sigma_i\, \nu_i\, H°_{m,i}$ [Ec. (5.3)], los cambios del volumen y la energía interna normales de reacción son $\Delta V° = \Sigma_i\, \nu_i\, V°_{m,i}$ y $\Delta U° = \Sigma_i\, \nu_i\, U°_{m,i}$. Un sumatorio como $\Sigma_i\, \nu_i\, U°_{m,i}$ parece abstracto, pero cuando veamos $\Sigma_i\, \nu_i \cdots$, podemos traducirlo como «productos menos reactivos», ya que los coeficientes estequiométricos ν_i son positivos para los productos y negativos para los reactivos.

Los volúmenes molares de los gases a 1 bar son mucho mayores que los de los líquidos o sólidos, así que es una excelente aproximación considerar sólo los reactivos y productos gaseosos al aplicar (5.9). Por ejemplo, en la reacción

$$a\text{A}(s) + b\text{B}(g) \rightarrow c\text{C}(g) + d\text{D}(g) + e\text{E}(l)$$

Despreciando los volúmenes de las sustancias A y E, tenemos $\Delta V° = cV°_{m,C} + dV°_{m,D} - bV°_{m,B}$. El estado normal de un gas es un gas ideal, por lo que $V°_m = RT/P°$ para cada uno de los gases C, D y B. Por consiguiente, $\Delta V° = (c + d - b)RT/P°$. La cantidad $c + d - b$ es el número total de moles de productos gaseosos menos el número total de moles de reactivos gaseosos. Por lo tanto, $c + d - b$ es el cambio del número de moles de gas en la reacción. Escribimos $c + d - b = \Delta n_g/\text{mol}$, donde n_g quiere decir moles de gas. Como $c + d - b$ es un número adimensional, se divide Δn_g por la unidad «mol», para obtener una cantidad sin dimensiones. En conclusión, tenemos $\Delta V° = (\Delta n_g/\text{mol})RT/P°$, y (5.9) se transforma en

$$\Delta H°_T = \Delta U°_T + \Delta n_g\, RT/\text{mol} \tag{5.10}$$

Por ejemplo, la reacción $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ tiene $\Delta n_g/\text{mol} = 3 - 1 - 5 = -3$ y (5.10) da $\Delta H_T^\circ = \Delta U_T^\circ - 3RT$. A 300 K, $\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -7{,}48$ kJ/mol para esta reacción, que es una cantidad pequeña pero no despreciable.

EJEMPLO 5.3

Cálculo de $\Delta_f U^\circ$ a partir de $\Delta_f H^\circ$

Para el $CO(NH_2)_2(s)$, $\Delta_f H^\circ_{298} = -333{,}51$ kJ/mol. Calcule $\Delta_f U^\circ_{298}$ del $CO(NH_2)_2(s)$.

La reacción de formación es

$$\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}O_2(g) + N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow CO(NH_2)_2(s)$$

y $\Delta n_g/\text{mol} = 0 - 2 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{7}{2}$. La Ecuación (5.10) nos da

$$\Delta_f U^\circ_{298} = -333{,}51 \text{ kJ/mol} - (-\tfrac{7}{2})(8{,}314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K})(298{,}15 \text{ K}) =$$
$$= -324{,}83 \text{ kJ/mol}$$

EJERCICIO. Para el $CF_2ClCF_2Cl(g)$, $\Delta_f H^\circ_{298} = -890{,}4$ kJ/mol. Calcule $\Delta_f U^\circ_{298}$ del $CF_2ClCF_2Cl(g)$. (*Respuesta*: −885,4 kJ/mol.)

EJERCICIO. En el Ejemplo 5.2 se encontró que $\Delta_c U^\circ_{298}$ de la glucosa es −2801 kJ/mol. Encuentre $\Delta_c H^\circ_{298}$ de la glucosa. (*Respuesta*: −2801 kJ/mol.)

En las reacciones en las que no intervienen gases, $\Delta n_g = 0$ y ΔH° es esencialmente igual a ΔU° dentro del error experimental. Cuando en la reacción intervienen gases, la diferencia entre ΔH° y ΔU°, aunque no se puede despreciar, en general es poco importante. La cantidad RT en (5.10) es igual a 2,5 kJ/mol a 300 K y 8,3 kJ/mol a 1000 K, y Δn_g/mol es generalmente un entero pequeño. Estos valores de RT son pequeños comparados con valores típicos de ΔH°, que son del orden de cientos de kJ/mol (véanse los valores de ΔH_f° en el Apéndice). Para efectuar razonamientos cualitativos, los químicos no se molestan a menudo en distinguir entre ΔH° y ΔU°.

La ley de Hess. Supongamos que queremos calcular la entalpía normal de formación $\Delta_f H^\circ_{298}$ del gas etano a 25 °C. Esta es ΔH°_{298} de la reacción $2\text{C(grafito)} + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. Desgraciadamente, no es posible obtener etano haciendo reaccionar grafito con hidrógeno, por tanto, el calor de formación del etano no se puede medir de manera directa. Esto ocurre con la mayor parte de los compuestos. En vez de ello, se determinan los calores de combustión del etano, hidrógeno y grafito, que se miden fácilmente. Los siguientes valores se obtienen a 25 °C:

$$C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -1560 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\text{C(grafito)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -393\tfrac{1}{2} \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -286 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

Multiplicando la definición $\Delta H^\circ = \Sigma_i \nu_i H^\circ_{m,i}$ [Ec. (5.3)] por −1, 2 y 3 para las reacciones (1), (2) y (3), respectivamente, resulta

$$-(-1560 \text{ kJ/mol}) = -2H^\circ_m(CO_2) - 3H^\circ_m(H_2O) + H^\circ_m(C_2H_6) + 3{,}5H^\circ_m(O_2)$$
$$2(-393\tfrac{1}{2} \text{ kJ/mol}) = 2H^\circ_m(CO_2) - 2H^\circ_m(O_2) - 2H^\circ_m(C)$$
$$3(-286 \text{ kJ/mol}) = 3H^\circ_m(H_2O) - 3H^\circ_m(H_2) - 1{,}5H^\circ_m(O_2)$$

donde se sobreentiende el subíndice 298 en las H°_m. La adición de estas tres ecuaciones da lugar a

$$-85 \text{ kJ/mol} = H^\circ_m(C_2H_6) - 2H^\circ_m(C) - 3H^\circ_m(H_2) \qquad (5.11)$$

Pero el segundo miembro de (5.11) es precisamente ΔH° de la reacción de formación del etano:

$$2C(\text{grafito}) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \qquad (5.12)$$

Por tanto, $\Delta_f H^\circ_{298} = -85$ kJ/mol para el etano.

Se puede ahorrar tiempo si se consideran las reacciones químicas (1) a (3) y se averigua por qué factores hay que multiplicar cada reacción para que sumadas den la Ecuación (5.12), y se aplican estos factores a los valores de ΔH°. Así, la reacción (5.12) buscada tiene 2 moles de C en el miembro izquierdo, y multiplicando la reacción (2) por 2 obtenemos 2 moles de C en su miembro izquierdo. Análogamente, multiplicamos la reacción (1) por −1 para obtener 1 mol de C_2H_6 en el miembro derecho, y multiplicamos la reacción (3) por 3 para obtener 3 moles de H_2 en el miembro izquierdo. Si multiplicamos las reacciones (1), (2) y (3) por −1, 2 y 3, respectivamente, y se suman, se obtiene la reacción (5.12). Por tanto, ΔH°_{298} para (5.12) es $[-(-1560) + 2(-393\frac{1}{2}) + 3(-286)]$ kJ/mol. La combinación de calores de varias reacciones para obtener el calor de una reacción dada es la *ley de Hess*. Su validez se apoya en el hecho de que H es una función de estado, por lo que ΔH° es independiente del camino usado para transformar los reactivos en productos. ΔH° para el camino elementos → etano es el mismo que ΔH° para el camino

$$\text{elementos} + \text{oxígeno} \rightarrow \text{productos de combustión} \rightarrow \text{etano} + \text{oxígeno}$$

Como los reactivos y productos no se encuentran de ordinario en sus estados normales cuando se realiza la reacción, la variación de entalpía real ΔH_T de la reacción es en general algo diferente de ΔH°_T. Sin embargo, esta diferencia es pequeña, y es improbable que ΔH_T y ΔH°_T tengan signos distintos. En el estudio del siguiente párrafo supondremos que ΔH_T y ΔH°_T tienen el mismo signo. Si este signo es positivo, se dice que la reacción es **endotérmica**; si es negativo, la reacción es **exotérmica**. Para una reacción que transcurre a presión constante, en un sistema con trabajo P-V solamente, ΔH es igual al calor absorbido por el sistema, q_P.

Las cantidades ΔH_T y ΔH°_T corresponden a diferencias de entalpía entre productos y reactivos *a la misma temperatura* T; $\Delta H_T = H_{\text{productos},T} - H_{\text{reactivos},T}$. Por tanto, cuando una reacción se realiza bajo condiciones constantes T y P (en un baño a temperatura constante), el calor q absorbido por el sistema es igual a ΔH_T. Para una reacción exotérmica ($\Delta H_T < 0$) realizada a T y P constante, q es negativo y el sistema cede calor a los alrededores. Cuando una reacción endotérmica se

realiza a T y P constantes, el calor fluye hacia el sistema. Si una reacción exotérmica se realiza en condiciones adiabáticas y constante P, entonces $q = 0$ (ya que el proceso es adiabático) y $\Delta H \equiv H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} = 0$ (ya que $\Delta H = q_P$); aquí, los productos estarán a temperatura más elevada que los reactivos (Fig. 5.5). Para una reacción exotérmica realizada en condiciones que no sean ni adiabáticas ni isotérmicas, algo de calor fluye a los alrededores y la temperatura del sistema aumenta en una cantidad que es menor que ΔT en condiciones adiabáticas.

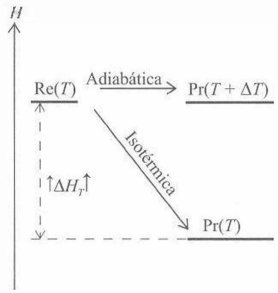


FIGURA 5.5
Variación de la entalpía para transformaciones isotérmica y adiabática de reactivos (Re) y productos (Pr) a presión constante. La reacción es exotérmica.

EJEMPLO 5.4

Cálculo de $\Delta_f H°$ a partir de $\Delta_c H°$

La entalpía normal de combustión $\Delta_c H°_{298}$ del $C_2H_6(g)$ para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ es −1559,8 kJ/mol. Use este valor de $\Delta_c H°$ y los datos del Apéndice para el $CO_2(g)$ y el $H_2O(l)$ para calcular $\Delta_f H°_{298}$ del $C_2H_6(g)$.

Combustión significa quemar oxígeno. La reacción de combustión para un mol de etano es

$$C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

La relación $\Delta H° = \Sigma_i\, v_i\, \Delta_f H_i°$ [Ec. (5.6)] da para esta combustión:

$$\Delta_c H° = 2\,\Delta_f H°(CO_2, g) + 3\,\Delta_f H°(H_2O, l) - \Delta_f H°(C_2H_6, g) - \tfrac{7}{2}\,\Delta_f H°(O_2, g)$$

Sustituyendo los valores de $\Delta_f H°$ del $CO_2(g)$ y del $H_2O(l)$ y $\Delta_c H°$ obtenemos a 298 K:

$$-1559{,}8 \text{ kJ/mol} = 2(-393{,}51 \text{ kJ/mol}) + 3\,(-285{,}83 \text{ kJ/mol}) - \\ - \Delta_f H°(C_2H_6, g) - 0$$

$$\Delta_f H°(C_2H_6, g) = -84{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Observe que este ejemplo repite esencialmente los cálculos realizados anteriormente para la obtención de la ley de Hess. Las reacciones (2) y (3) precedentes son las reacciones de formación del $CO_2(g)$ y del $H_2O(l)$, respectivamente.

EJERCICIO. El $\Delta_c H°_{298}$ del buckminsterfulereno* cristalino, $C_{60}(cr)$, es $-2{,}589 \times 10^4$ kJ/mol [H. P. Diogo et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3541 (1993)]. Con la ayuda de los datos del Apéndice, calcule $\Delta_f H°_{298}$ del $C_{60}(cr)$. (*Respuesta*: $2{,}28 \times 10^3$ kJ/mol.)

Cálculo de $H_{id} - H_{re}$. El estado normal de un gas es el gas ideal hipotético a 1 bar. Para obtener $\Delta_f H°$ de un compuesto gaseoso o de un compuesto formado a partir de elementos gaseosos, debemos calcular la diferencia entre la entalpía del estado normal ideal y la entalpía del gas real (etapas 1 y 6 del primer párrafo de la Sección 5.4). Sea $H_{re}(T, P°)$ la entalpía de una sustancia gaseosa (real) a T y $P°$, y sea $H_{id}(T, P°)$ la entalpía del gas ideal ficticio correspondiente a T y $P°$, siendo

* A falta de una traducción definitiva por la Real Academia de la Lengua, hemos adoptado esta traducción del inglés *buckminsterfullerene (N. del t.)*.

$P^\circ \equiv 1$ bar. $H_{id}(T, P^\circ)$ es la entalpía de un gas hipotético en el que cada molécula tiene la misma estructura (ángulos y distancias de enlace y conformación) que en el gas real, pero en el que no existen fuerzas intermoleculares. Para hallar $H_{id} - H_{re}$, usaremos el siguiente proceso isotérmico hipotético a temperatura T:

$$\text{gas real a } P^\circ \xrightarrow{(a)} \text{gas real a 0 bar} \xrightarrow{(b)} \text{gas ideal a 0 bar} \xrightarrow{(c)} \text{gas ideal a } P^\circ \quad (5.13)$$

En la etapa (a) se reduce isotérmicamente la presión del gas real desde 1 bar hasta cero. En la etapa (b) usamos una varita mágica para eliminar las interacciones intermoleculares, convirtiendo el gas real en un gas ideal a presión cero. En la etapa (c) se aumenta isotérmicamente la presión del gas ideal desde 0 hasta 1 bar. El proceso total transforma isotérmicamente el gas real a 1 bar y T en un gas ideal a 1 bar y T. Para este proceso:

$$\Delta H = H_{id}(T, P^\circ) - H_{re}(T, P^\circ) = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c \quad (5.14)$$

La variación de entalpía de la etapa (a), ΔH_a, se calcula mediante la forma integrada de la Ecuación (4.48), $(\partial H/\partial P)_T = V - TV\alpha$ [Ec. (4.63)] con $dT = 0$]:

$$\Delta H_a = H_{re}(T, 0 \text{ bar}) - H_{re}(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^{0} (V - TV\alpha)\, dP$$

En la etapa (b), $\Delta H_b = H_{id}(T, 0 \text{ bar}) - H_{re}(T, 0 \text{ bar})$. La cantidad $U_{re} - U_{id}$ (ambas energías a la misma T) es $U_{intermol}$ (Sec. 2.11), la contribución de las interacciones intermoleculares a la energía interna. Como las interacciones intermoleculares se anulan al hacerse cero la presión del gas real, tenemos $U_{re} = U_{id}$ en el límite de presión cero. Además, como P es igual a cero, la ecuación de estado del gas real se aproxima a la del gas ideal. Por consiguiente, $(PV)_{re}$ es igual a $(PV)_{id}$ en el límite de presión cero. Por tanto, $H_{re} \equiv U_{re} + (PV)_{re}$ es igual a H_{id} en el límite de presión de cero:

$$H_{re}(T, 0 \text{ bar}) = H_{id}(T, 0 \text{ bar}) \quad \text{y} \quad \Delta H_b = 0 \quad (5.15)$$

En la etapa (c), ΔH_c es cero, ya que H de un gas ideal es independiente de la presión.

La Ecuación (5.14) se convierte en

$$H_{id}(T, P^\circ) - H_{re}(T, P^\circ) = \int_0^{P^\circ} \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] dP \qquad T \text{ constante} \quad (5.16)$$

donde hemos usado $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$. La integral en (5.16) se evalúa a través de datos P-V-T o mediante una ecuación de estado para el gas real (Sec. 8.7). La diferencia $H_{m,re} - H_{m,id}$ es bastante pequeña a 1 bar (pues las interacciones intermoleculares no son importantes en un gas a 1 bar), pero debe ser incluida en un trabajo preciso. Algunos valores de $H_{m,re} - H_{m,id}$ a 298 K y 1 bar son −7 J/mol para Ar, −17 J/mol para Kr y −61 J/mol para C_2H_6. En la Figura 5.6 se representan $H_{m,re}$ y $H_{m,id}$ frente a P para $N_2(g)$ a 25 °C; se ha asignado arbitrariamente el valor cero a $H_{m,id}$. Las etapas (a) y (c) del proceso (5.13) se indican en la figura. Las atracciones intermoleculares hacen que U_{re} y H_{re} sean ligeramente menores que U_{id} y H_{id}, respectivamente, a 1 bar.

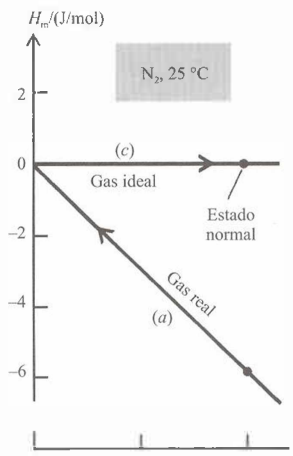


FIGURA 5.6
Variación de H_m frente a P en la conversión isotérmica del gas real N_2 al gas ideal N_2 a 25 °C.

Entalpías convencionales. En vez de tabular los valores de $\Delta_f H°$ y usarlos para calcular los $\Delta H°$ de reacción, se puede construir una tabla de entalpías normales *convencionales* (o *relativas*) de las sustancias y usarla para calcular $\Delta H°$ de las reacciones a partir de $\Delta H° = \Sigma_i \nu_i H°_{m,i}$, donde $H°_{m,i}$ es la entalpía normal molar convencional de la sustancia i. Para construir esta tabla, (1) se eligen suficientes sustancias de referencia y se les asigna arbitrariamente un valor de entalpía para cada sustancia de referencia en un estado de referencia especificado; (2) se usan ecuaciones termodinámicas y datos experimentales para calcular ΔH de la transformación de las sustancias de referencia en sus estados de referencia a la sustancia deseada en su estado normal.

Las sustancias de referencia más convenientes son los elementos puros. En general, el estado de referencia se elige como el estado normal de la forma más estable a 25 °C y 1 bar. La entalpía convencional de estado normal de un elemento en su forma más estable a 25 °C se hace arbitrariamente igual a cero:

$$H°_{m,298} = 0 \qquad \text{forma más estable de cada elemento} \tag{5.17}$$

Aunque las entalpías absolutas reales de elementos diferentes son distintas, la convención (5.17) no puede llevar a error en las reacciones químicas porque en ellas los elementos nunca se transmutan. Conociendo la entalpía convencional $H°_{m,298}$ de un elemento, podemos usar $\Delta H = \int_1^2 C_P \, dT$, a P constante, para hallar la entalpía convencional $H°_m$ de un elemento a cualquier temperatura T. Si ocurren cambios de fase entre 298,15 K y T, debemos considerarlos por separado.

Hasta aquí sólo hemos hablado de elementos. Supongamos que queremos hallar la entalpía convencional del agua líquida a la temperatura T. La reacción de formación es $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$. Por tanto, $\Delta_f H°_T(H_2O, l) = H°_{m,T}(H_2O, l) - H°_{m,T}(H_2, g) - \frac{1}{2} H°_{m,T}(O_2, g)$. Conocidas las entalpías convencionales $H°_{m,T}$ de los elementos H_2 y O_2, usamos el valor experimental de $\Delta_f H°_T$ del agua líquida (que se determina como se ha tratado anteriormente) para hallar la entalpía convencional $H°_{m,T}$ del $H_2O(l)$. De forma similar, podemos calcular entalpías convencionales de otros compuestos.

5.5

DEPENDENCIA DE LOS CALORES DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA

Suponga que hemos determinado $\Delta H°$ para una reacción a una temperatura T_1 y nos interesa el valor de $\Delta H°$ a T_2. Diferenciando $\Delta H° = \Sigma_i \nu_i H°_{m,i}$ [Ec. (5.3)] respecto a T se obtiene $d\,\Delta H°/dT = \Sigma_i \nu_i \, dH°_{m,i}/dT$, ya que la derivada de la suma es la suma de las derivadas. (Estas derivadas no son derivadas parciales. Como P está fijada en su valor normal de 1 bar, $H°_{m,i}$ y $\Delta H°$ dependen sólo de T.) Usando $(\partial H_{m,i}/\partial T)_P = C°_{P,m,i}$ [Ec. (4.30)] se llega a

$$\frac{d\,\Delta H°}{dt} = \sum_i \nu_i \, C°_{P,m,i} \equiv \Delta C°_P \tag{5.18}$$

donde $C°_{P,m,i}$ es la capacidad calorífica molar de la sustancia i en su estado normal a la temperatura de interés, y donde se ha definido la **variación de la capacidad calorífica normal** $\Delta C°_P$ de la reacción como igual a la suma (5.18). De manera

más informal, si pr y re representan los números de moles estequiométricos de los productos y de los reactivos, respectivamente, entonces

$$\frac{d\,\Delta H^\circ}{dT} = \frac{d(H^\circ_{\text{pr}} - H^\circ_{\text{re}})}{dT} = \frac{dH^\circ_{\text{pr}}}{dT} - \frac{dH^\circ_{\text{re}}}{dT} = C^\circ_{P,\text{m,pr}} - C^\circ_{P,\text{re}} = \Delta C^\circ_P$$

La Ecuación (5.18) es fácil de recordar, ya que se parece a $(\partial H/\partial T)_P = C_P$.

Integrando (5.18) entre los límites T_1 y T_2 se obtiene

$$\Delta H^\circ_{T_2} - \Delta H^\circ_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C^\circ_P\, dT \tag{5.19}$$

que es la relación deseada (*ley de Kirchhoff*).

Una forma fácil de comprobar la validez de (5.19) es mediante el siguiente diagrama:

$$\begin{array}{ccc} \text{Reactivos en su estado normal a } T_2 & \xrightarrow{(a)} & \text{productos en su estado normal a } T_2 \\ {\scriptstyle (b)}\uparrow & & \uparrow{\scriptstyle (d)} \\ \text{Reactivos en su estado normal a } T_1 & \xrightarrow{(c)} & \text{productos en su estado normal a } T_1 \end{array}$$

Podemos ir de reactivos a productos a T_2 a través de un camino que consiste en la etapa (a) o bien mediante otro en el que se suceden las etapas $(b) + (c) + (d)$. Como la entalpía es una función de estado, ΔH es independiente del camino y $\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c + \Delta H_d$. La expresión $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT$ [Ec. (2.79)] para obtener ΔH_d y ΔH_b proporciona entonces la Ecuación (5.19).

En un pequeño intervalo de temperaturas, la dependencia de ΔC°_P respecto a T en (5.19) puede a menudo despreciarse, $\Delta H^\circ_{T_2} \approx \Delta H^\circ_{T_1} + \Delta C^\circ_{P,T_1}(T_2 - T_1)$. Esta ecuación es útil si sólo disponemos de datos de $C^\circ_{P,\text{m}}$ a T_1, pero puede ser muy errónea si $T_2 - T_1$ no es pequeño.

La capacidad calorífica molar normal $C^\circ_{P,\text{m}}$ de una sustancia depende de T exclusivamente y se expresa generalmente mediante una serie de potencias de la forma

$$C^\circ_{P,\text{m}} = a + bT + CT^2 + dT^3 \tag{5.20}$$

donde los coeficientes a, b, c y d se determinan mediante un ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales de $C^\circ_{P,\text{m}}$. Tales series de potencias son válidas solamente en el intervalo de temperaturas de los datos empleados para hallar los coeficientes. La dependencia de C_P respecto a la temperatura se trató en la Sección 2.11 (véase Figura 2.15).

EJEMPLO 5.5

Variación de ΔH° con la temperatura

Use los datos del Apéndice y la aproximación de que ΔC°_P es independiente de T para calcular ΔH°_{1200} para la reacción

$$2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$$

La Ecuación (5.19) proporciona

$$\Delta H^\circ_{1200} - \Delta H^\circ_{298} = \int_{298\text{ K}}^{1200\text{ K}} \Delta C_P^\circ \, dT \qquad (5.21)$$

Los datos del Apéndice para $\Delta_f H^\circ_{298}$ y ΔC_P° proporcionan

$$\Delta H^\circ_{298}/(\text{kJ/mol}) = 2(-393{,}509) - 2(-110{,}525) - 0 = -565{,}968$$

$$\Delta C^\circ_{P,298}/(\text{J/mol K}) = 2(37{,}11) - 2(29{,}226) - 29{,}355 = -13{,}37$$

Haciendo la aproximación $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^\circ \, dT \approx \Delta C^\circ_{P,T_1} \int_{T_1}^{T_2} dT$, la Ecuación (5.21) da

$\Delta H^\circ_{1200} = -565.968$ J/mol + (−13,37 J/mol K) (1200 K − 298,15 K) =

$= -578{,}03$ kJ/mol

EJERCICIO. Utilice los datos del Apéndice y desprecie la dependencia con la temperatura de ΔC_P° para calcular ΔH°_{1000} para la reacción $O_2(g) \rightarrow$ $\rightarrow 2O(g)$. (*Respuesta*: 508,50 kJ/mol.)

EJEMPLO 5.6

Variación de ΔH° con T

Las $C^\circ_{P,\text{m}}$ de los gases O_2, CO y CO_2 en el intervalo de 298 a 1500 K pueden representarse por la Ecuación (5.20) con los siguientes coeficientes:

	a/(J/mol K)	b/(J/mol K^2)	c/(J/mol K^3)	d/(J/mol K^4)
$O_2(g)$	25,67	0,01330	$-3{,}764 \times 10^{-6}$	$-7{,}310 \times 10^{-11}$
$CO(b)$	28,74	−0,00179	$1{,}046 \times 10^{-5}$	$-4{,}288 \times 10^{-9}$
$CO_2(g)$	21,64	0,06358	$-4{,}057 \times 10^{-5}$	$9{,}700 \times 10^{-9}$

Use estos datos y otros tomados del Apéndice para hallar una expresión de ΔH°_T para la reacción $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ en el intervalo de 298 a 1500 K y calcule ΔH°_{1200} de la reacción. ¿Está justificada la aproximación hecha en el Ejemplo 5.5?

Usamos la Ecuación (5.21). Tenemos

$$\Delta C_P^\circ = 2C^\circ_{P,\text{m},CO_2} - 2C^\circ_{P,\text{m},CO} - C^\circ_{P,\text{m},O_2}$$

Sustituyendo en la serie (5.20) cada $C^\circ_{P,\text{m}}$, se obtiene

$$\Delta C_P^\circ = \Delta a + T\,\Delta b + T^2\,\Delta c + T^3\,\Delta d$$

donde $\Delta a \equiv 2a_{CO_2} - 2a_{CO} - a_{O_2}$ con expresiones similares para Δb, Δc y Δd. Sustituyendo ΔC_P° en (5.19) e integrando, obtenemos

$$\Delta H^\circ_{T_2} - \Delta H^\circ_{T_1} = \Delta a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}\,\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \tfrac{1}{3}\,\Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \tfrac{1}{4}\,\Delta d(T_2^4 - T_1^4)$$

Sustituyendo los valores de la tabla, se obtiene

$$\Delta a/(\text{J/mol K}) = 2(21{,}64) - 2(28{,}74) - 25{,}67 = -39{,}87$$
$$\Delta b/(\text{J/mol K}^2) = 0{,}11744$$
$$\Delta c/(\text{J/mol K}^3) = -9{,}8296 \times 10^{-5}$$
$$\Delta d/(\text{J/mol K}^4) = 2{,}8049 \times 10^{-8}$$

Siendo $T_1 = 298{,}15$ K, el Ejemplo 5.5 da $\Delta H^\circ_{T_1} = -565{,}968$ kJ/mol. Podemos por lo tanto utilizar la ecuación de $\Delta H^\circ_{T_2} - \Delta H^\circ_{T_1}$ para encontrar $\Delta H^\circ_{T_2}$. La sustitución de los valores numéricos permite obtener a $T_2 = 1200$ K:

$$\Delta H^\circ_{1200}\,(\text{J/mol}) = -565.968 - 39{,}87(901{,}85) + \tfrac{1}{2}(0{,}11744)(1{,}3511 \times 10^6) +$$
$$+ \tfrac{1}{3}(-9{,}8296 \times 10^{-5})(1{,}7015 \times 10^9) +$$
$$+ \tfrac{1}{4}(2{,}8049 \times 10^{-8})(2{,}0657 \times 10^{12})$$
$$\Delta H^\circ_{1200} = -563{,}85 \text{ kJ/mol}$$

El valor −578,03 kJ/mol encontrado en el Ejemplo 5.5 con la aproximación de tomar ΔC°_P como constante es un error importante, como podría esperarse, ya que el intervalo de temperatura de 298 a 1200 K es grande. La ecuación polinómica de ΔC°_P en función de T muestra que ΔC°_P (J/mol K) es −13 a 298 K, −7 a 400 K y 8 a 1200 K, por lo que dista de ser constante.

EJERCICIO. Para el $O(g)$ en el intervalo de 298 a 1500 K, $C^\circ_{P,\text{m}}$ viene dada por la ecuación polinómica (5.20), siendo $a = 23{,}34$ J/(mol K), $b = -0{,}006584$ J/(mol K^2), $c = 5{,}092 \times 10^{-6}$ J/(mol K^3) y $d = -1{,}757 \times$ $\times 10^{-9}$ J/(mol K^4). Encuentre la expresión para ΔH°_{1000} de la reacción $O_2(g) \rightarrow$ $\rightarrow 2O(g)$. ¿Qué es insólito en la $C^\circ_{P,\text{m}}$ del $O_2(g)$? [*Respuesta*: 502,23 kJ/mol. Disminuye al aumentar T en este intervalo.]

Obsérvese que en este ejemplo el valor de ΔH°_{1200} no difiere mucho del de ΔH°_{298}. Por lo general, ΔH° y ΔS° en reacciones que no sean en disolución varían sólo ligeramente con T (suponiendo que no haya especies que sufran un cambio de estado en el intervalo de temperaturas). Las entalpías y entropías de todos los reactivos y productos aumentan con la temperatura (Sec. 4.5), pero el incremento de los productos tiende a cancelar el de los reactivos, de forma que ΔH° y ΔS° varían poco con T.

5.6 UTILIZACIÓN DE HOJAS DE CÁLCULO PARA OBTENER UN AJUSTE POLINÓMICO

A menudo se quiere ajustar una serie de valores a un polinomio. Esto se puede hacer fácilmente con hojas de cálculo como Excel, Lotus 1-2-3 o Quattro Pro. Por ejemplo, los valores de $C^\circ_{P,\text{m}}$/(J/mol K) para el $CO(g)$ a 298,15, 400, 500, ..., 1500 K son 29,142, 29,342, 29,794, 30,443, 31,171, 31,899, 32,577, 33,183, 33,710, 34,175, 34,572, 34,920 y 35,217. Suponga que queremos encontrar los coeficien-

tes del polinomio de tercer grado (5.20) que mejor se ajustan a estos valores. Las siguientes indicaciones son para la hoja de cálculo Excel, que es parte de la serie de programas Microsoft Office, y que está disponible generalmente en los ordenadores de los laboratorios de estudiantes en las facultades. Las indicaciones son para Excel 2000 y pueden necesitar ser modificadas ligeramente para otras versiones.

Introduzca un título en la celda A1. (Para introducir algo en una celda, seleccione la celda pinchándola con el ratón, escriba lo que quiere introducir y pulse la tecla Enter). Introduzca la etiqueta T/K en la celda A2 y la etiqueta Cp en la celda B2. Las temperaturas se introducen en las celdas A3 a la A15 y los valores de $C_{P,\mathrm{m}}^{\circ}$ en las celdas B3 a la B15 (Fig. 5.7). Seleccione todos los datos arrastrando el cursor del ratón sobre las celdas A3 a la B15. Pinche en el icono correspondiente a la tabla en la barra de menú y elija Tabla en el menú Insertar. Vaya a lo largo de la ventana de diálogo de la tabla y elija XY (Scatter) en el tipo de gráfico y gráfico que muestre sólo los puntos de datos como subtipo. Elija Series en columnas, omita los títulos y leyendas, y coloque la gráfica como un objeto en la hoja junto con los datos.

Cuando el gráfico aparezca, pinche sobre los puntos de los datos en la tabla, subrayando de esta manera todos los puntos de datos. En el menu Tabla, elija Añadir Línea de Tendencia. En la ventana de diálogo de la Línea de Tendencia, pinche en la imagen polinómica y cambie el orden del polinomio a 3. Pinche en las Opciones de la ventana de diálogo de la Línea de Tendencia y pinche en la ventana Mostrar Ecuaciones de la tabla. Luego pinche en OK. Verá que se muestra la ecuación de ajuste cúbico sobre la tabla, con los coeficientes iguales a los valores dados en el Ejemplo 5.6. (Los coeficientes se eligen de forma que minimicen la suma de los cuadrados de las desviaciones entre los valores experimentales de $C_{P,\mathrm{m}}^{\circ}$ y los valores calculados con el polinomio.) Se puede ajustar el número de cifras significativas visibles en los coeficientes pinchando dos veces en la ecuación de la línea de tendencia sobre la tabla y pinchando en la etiqueta de Números de la ventana Formato; escoja la categoría Científica y cambie el número de cifras decimales.

Para ver cómo ajustan los valores calculados a partir del ajuste de la ecuación polinómica a los datos, introduzca los marcadores a, b, c, d en las celdas D1, E1,

	A	B	C	D	E	F	G
1	CO Cp polynomial fit			a	b	c	d
2	T/K	Cp	Cpfit	28.74	-0.00179	1.05E-05	-4.29E-09
3	298.15	29.143	29.022				
4	400	29.342	29.422				
5	500	29.794	29.923				
6	600	30.443	30.504				
7	700	31.171	31.14				
8	800	31.899	31.805				
9	900	32.577	32.474				
10	1000	33.183	33.12				
11	1100	33.71	33.718				
12	1200	34.175	34.242				
13	1300	34.572	34.667				
14	1400	34.92	34.967				
15	1500	35.217	35.115				

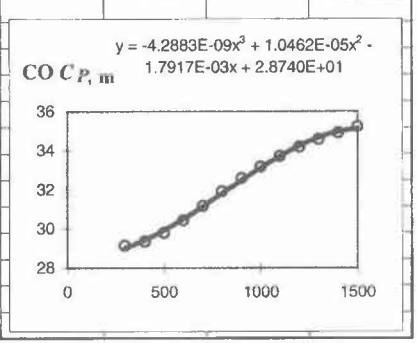


FIGURA 5.7
Ajuste polinómico cúbico de $C_{P,\mathrm{m}}^{\circ}$ del CO(g).

F1, G1; introduzca los valores de los coeficientes en las celdas D2, E2, F2, G2; introduzca el marcador Cpfit en la celda C2, e introduzca la fórmula

```
=$D$2+$E$2*A3+$F$2*A3^2+$G$2*A3^3
```

en la celda 3. El signo igual indica en la hoja de cálculo Excel que esto es una **fórmula**, lo que indica que lo que se va a mostrar en la celda C3 será el resultado de un cálculo y no el texto o lo que se ha escrito en C3. El * indica multiplicación y el ^ indica exponenciación. El signo $ se explica más abajo. Cuando se introduce esta fórmula en C3, aparece el número 29,022 en C3. Este es el valor del polinomio (5.20) a 298,15 K, el valor en A3. (Para ver la fórmula que se encuentra tras un número en una celda, se puede seleccionar la celda y mirar en la barra de fórmula que se encuentra por encima de la hoja de cálculo.) Luego pinche en la celda C3 para seleccionarla y elija Copiar en el menú de Edición. Luego pinche en la celda C4 y arrastre con el ratón sobre las celdas C4 a C16 para seleccionar dichas celdas. Luego elija Pegar en el menú de Edición. Esto pegará la fórmula polinómica en estas celdas pero con la celda A3 de la temperatura cambiada en la fórmula a A4 en la celda C4, a A5 en la celda C5, etc. Las celdas C3 a C15 contendrán entonces los valores del ajuste polinómico. (Para un procedimiento alternativo, véanse los Problemas 5.28 y 5.29.)

El signo $ en la fórmula evita que los valores de D2, E2, F2 y G2 cambien al copiar la fórmula desde C3 a C4 hasta C16. Una dirección de celda con un signo $ se denomina referencia *absoluta*, mientras que uno sin el signo $ es una referencia *relativa*. Cuando se copia una fórmula de una fila a la fila inferior, los números de todas las referencias relativas se aumentan en 1, mientras que las referencias absolutas no cambian. Cuando la fórmula se copia a la segunda fila por debajo de la fila original, los números de fila de las referencias relativas se aumentan en 2, y así sucesivamente. La Figura 5.8 muestra algunas de las fórmulas en la columna C. [Para mostrar todas las fórmulas en sus celdas, pinche en el rectángulo gris oscuro en el vértice superior izquierdo de la hoja de cálculo y seleccione todas las celdas, pulse luego la tecla Control (la tecla Comando en un Macintosh) mientras pulsa la tecla del acento grave `. Presionando de nuevo ambas teclas se volverá a la pantalla usual.

Excel es fácil de utilizar y muy útil para resolver muchos problemas científicos. Sin embargo, algunas pruebas sobre «la exactitud de Excel [97] en tres áreas: cálculo aproximado, generación de números aleatorios y distribuciones estadísticas» llegaron a la siguiente conclusión: «se ha encontrado que Excel [97] no es adecuado en ninguna de las tres áreas» [B. D. McCullough y B. Wilson, *Comput. Statist. Data Anal.*, **31**, 27 (1999)]. Una evaluación de la situación por parte del estadístico Neil Cox (www1.agresearch.cri.nz:8000/Science/Statistics/exceluse.htm) llegó a la conclusión de que «Excel [97] utiliza algoritmos que no son robustos y pueden conducir a errores en casos extremos» y «es muy im-

	C
1	
2	Cpfit
3	=$D$2+$E$2*A3+$F$2*A3^2+$G$2*A3^3
4	=$D$2+$E$2*A4+$F$2*A4^2+$G$2*A4^3
5	=$D$2+$E$2*A5+$F$2*A5^2+$G$2*A5^3
6	=$D$2+$E$2*A6+$F$2*A6^2+$G$2*A6^3
7	=$D$2+$E$2*A7+$F$2*A7^2+$G$2*A7^3

FIGURA 5.8
Algunas de las fórmulas en la columna C de la hoja de cálculo de la Figura 5.7.

probable que los errores se produzcan en análisis de datos científicos típicos». Enlaces a los recursos sobre la utilización de Microsoft Excel en estadística se pueden encontrar en www.mailbase.ac.uk/list/assume/files/.

5.7

ENTROPÍAS CONVENCIONALES Y LA TERCERA LEY

Entropías convencionales. La segunda ley de la termodinámica nos dice cómo medir variaciones de entropía, pero no proporciona entropías absolutas. Se podrían tabular entropías de formación $\Delta_f S°$, pero generalmente no se hace. Se tabulan entropías convencionales (o relativas) de las sustancias. Para establecer una tabla de entropías convencionales de estado normal, (1) asignamos una entropía arbitraria a cada elemento en un estado de referencia escogido, y (2) hallamos ΔS del cambio desde los elementos en sus estados de referencia hasta la sustancia de interés en su estado normal.

El estado de referencia para la entropía se elige como el elemento puro en su forma estable condensada (sólido o líquido) a 1 bar en el límite $T \to 0$ K. Asignamos arbitrariamente a la entropía molar S_m para cada *elemento* en este estado el valor cero:

$$S°_{m,0} = \lim_{T \to 0} S°_{m,T} = 0 \qquad \text{elemento en su forma condensada estable} \quad \textbf{(5.22)*}$$

El superíndice de grado en (5.22) indica la presión normal de 1 bar. El subíndice cero representa la temperatura del cero absoluto. Como veremos, el cero absoluto es inalcanzable, por lo que usaremos el límite en (5.22). El helio permanece en estado líquido cuando T tiende a cero a 1 bar. El resto de los elementos son sólidos en este límite. Como los elementos nunca se transmutan en las reacciones químicas, podemos efectuar la asignación arbitraria (5.22) a cada elemento.

Para calcular la entropía convencional $S°_{m,T}$ de un elemento a cualquier T, usamos (5.22) y la ecuación a P constante $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_P/T)\, dT$ [Ec. (3.30)], incluyendo también ΔS para cualquier cambio de fase que pudiera ocurrir entre el cero absoluto y T.

¿Cómo se puede obtener la entropía convencional de un *compuesto*? Vimos que los valores de ΔU o ΔH de las reacciones se pueden medir fácilmente como q_V o q_P de las reacciones, y estos valores de ΔH hacen posible la tabulación de las entalpías convencionales (o entalpías de formación) de los compuestos. Sin embargo, ΔS de una reacción química no se puede medir fácilmente. Sabemos que a temperatura constante $\Delta S = q_{rev}/T$. Sin embargo, una reacción química es un proceso irreversible, y la medida del calor irreversible e isotérmico de una reacción no nos proporciona ΔS de la reacción. Como veremos en el Capítulo 14, en una celda electroquímica se pueden llevar a cabo reacciones de forma reversible y usar las medidas en estas celdas para calcular el valor de ΔS en las reacciones. Desafortunadamente, el número de reacciones que pueden producirse en una celda electroquímica es demasiado limitado como para construir una tabla completa de entropías convencionales de compuestos, así que tenemos un problema.

La tercera ley de la termodinámica. La solución a nuestro problema se encuentra en la tercera ley de la termodinámica. Alrededor de 1900, T. W. Richards midió $\Delta G°$ en función de la temperatura para varias reacciones químicas llevadas a cabo reversiblemente en celdas electroquímicas. Walther Nernst señaló que los

datos de Richards indicaban que para una reacción el valor de la pendiente de la representación de ΔG° frente a T tendía a cero cuando T se aproximaba al cero absoluto. Por tanto, en 1907 Nernst postuló que para cualquier proceso:

$$\lim_{T \to 0} (\partial \Delta G/\partial T)_p = 0 \tag{5.23}$$

A partir de (4.51) se tiene $(\partial G/\partial T)_p = -S$; por consiguiente, $(\partial \Delta G/\partial T)_p = \partial(G_2 - G_1)/\partial T = \partial G_2/\partial T - \partial G_1/\partial T = -S_2 + S_1 = -\Delta S$. Por tanto, (5.23) implica que

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \tag{5.24}$$

Nernst creyó que (5.24) era válida para cualquier transformación. Sin embargo, el trabajo experimental posterior de Simon y otros demostró que (5.24) sólo se cumple en procesos que implican únicamente sustancias en equilibrio interno. Por tanto, (5.24) no se cumple para una transición en la que interviene un líquido superenfriado, la cual no está en equilibrio interno (véase también la Sección 22.9).

De esta forma, adoptaremos como **enunciado de Nernst-Simon de la tercera ley de la termodinámica** el siguiente:

En cualquier proceso isotérmico que implique sustancias en equilibrio interno, la variación de entropía tiende a cero cuando T tiende a cero:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \tag{5.25}*$$

El enunciado de Nernst-Simon se restringe a menudo a sustancias puras, pero de hecho es válido para mezclas (véase J. A. Beattie y I. Oppenheim, *Principles of Thermodynamics*, Elsevier, 1979, secs. 11.18, 11.19 y 11.24). La fórmula de la entropía de mezcla de un gas ideal (3.33) no da una ΔS isotérmica no nula para la mezcla que es independiente de T, y esto parece contradecir la tercera ley. El término *gas ideal*, como se ha utilizado hasta ahora en este libro, significa un gas ideal *clásico*, es decir, un gas sin interacciones intermoleculares y cuyas moléculas obedecen la mecánica clásica. Para tales gases, $PV = nRT$ y la fórmula de mezcla (3.33) se cumple. En realidad, las moléculas obedecen la mecánica cuántica, no la mecánica clásica. Con tal de que T no esté próxima al cero absoluto, es una aproximación correcta utilizar la mecánica clásica para el tratamiento de los movimientos moleculares. Cuando T está próxima al cero absoluto, se debe utilizar la mecánica cuántica. Se ha encontrado que los gases ideales cuánticos obedecen la tercera ley.

Aunque la tercera ley es válida para mezclas, es difícil encontrar la condición de equilibrio interno necesaria en mezclas sólidas a T muy bajas, por lo que es más seguro aplicar la tercera ley sólo a sustancias puras.

Determinación de las entropías convencionales. Con el objeto de ver cómo se utiliza (5.25) para determinar entropías convencionales de compuestos, consideremos el proceso

$$H_2(s) + \tfrac{1}{2}O_2(s) \rightarrow H_2O(s) \tag{5.26}$$

donde los elementos puros y separados a 1 bar y T se transforman en el compuesto H_2O a 1 bar y T. Para este proceso,

$$\Delta S = S_m^\circ(H_2O) - S_m^\circ(H_2) - \tfrac{1}{2}S_m^\circ(O_2) \tag{5.27}$$

Nuestra elección arbitraria de la entropía de cada elemento como cero a 0 K y 1 bar [Ec. (5.22)] da $\lim_{T\to 0} S_m^\circ(H_2) = 0$ y $\lim_{T\to 0} S_m^\circ(O_2) = 0$. Para el proceso (5.26), la tercera ley, Ecuación (5.25), implica que $\lim_{T\to 0} \Delta S = 0$. En el límite $T \to 0$, la Ecuación (5.27) se transforma por tanto en $\lim_{T\to 0} S_m^\circ(H_2O) = 0$, que escribimos de forma abreviada como $S_{m,0}^\circ(H_2O) = 0$.

Exactamente los mismos argumentos se aplican con cualquier compuesto. Por tanto, $S_{m,0}^\circ = 0$ para cualquier elemento o compuesto en equilibrio interno. La tercera ley (5.25) demuestra que una variación isotérmica de la presión de una sustancia pura en equilibrio interno en el límite del cero absoluto tiene $\Delta S = 0$. Por tanto, podemos eliminar el superíndice grado (que indica $P = 1$ bar). También, si $S_{m,0} = 0$, entonces $S_0 = 0$ para cualquier cantidad de sustancia pura. Nuestra conclusión es que la entropía convencional de cualquier elemento o compuesto en equilibrio interno es cero en el límite $T \to 0$:

$$S_0 = 0 \qquad \text{elemento o compuesto en equilibrio interno} \qquad \textbf{(5.28)*}$$

Ahora que tenemos las entropías convencionales de estado normal de sustancias puras a $T = 0$, sus entropías convencionales de estado normal a cualquier otra T pueden hallarse fácilmente mediante la ecuación a P constante $S_{T_2} - S_0 = S_{T_2} = \int_0^{T_2} (C_P/T)\, dT$ [Ec. (3.30)], incluyendo además las ΔS para cualquier transición de fase entre el cero absoluto y T_2. Por ejemplo, para calcular S_{m,T_2}° de una sustancia pura que es líquida a T_2 y 1 bar, sumaríamos los cambios de entropía para (*a*) calentar el sólido de 0 K hasta el punto de fusión T_{fus}; (*b*) fundir el sólido a T_{fus} [Ec. (3.25)], y (*c*) calentar el líquido de T_{fus} a T_2:

$$S_{m,T_2}^\circ = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P,m}^\circ(s)}{T}\, dT + \frac{\Delta_{fus} H_m^\circ}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_2} \frac{C_{P,m}^\circ(l)}{T}\, dT \qquad (5.29)$$

donde $\Delta_{fus} H_m^\circ$ es el cambio de entalpía molar de fusión y $C_{P,m}^\circ(s)$ y $C_{P,m}^\circ(l)$ son las capacidades caloríficas molares de las formas sólida y líquida de la sustancia. Como la presión normal es 1 bar, cada término en (5.29) corresponde a una presión de 1 bar. Las propiedades termodinámicas de los sólidos y de los líquidos varían muy poco con la presión (Sec. 4.5), y la diferencia entre las propiedades de los sólidos y líquidos a 1 bar y a 1 atm no es detectable experimentalmente, de forma que no importa si la presión es 1 bar o 1 atm en (5.29). A 1 atm, T_{fus} es el punto de fusión normal del sólido (Sec. 7.2).

Con frecuencia, un sólido sufre una o más transiciones de fase de una forma cristalina a otra antes de alcanzar el punto de fusión. Por ejemplo, la forma estable a baja temperatura del azufre es el azufre ortorrómbico; a 95 °C, el azufre ortorrómbico se transforma en azufre monoclínico sólido (cuyo punto de fusión es 119 °C). La contribución a la entropía de cada una de estas transiciones de fase sólido-sólido debe incluirse en (5.29) como un término adicional $\Delta_{trs} H_m / T_{trs}$, donde $\Delta_{trs} H_m$ es la variación de la entalpía molar de la transición de fase a la temperatura T_{trs}.

Para una sustancia que sea un gas a 1 bar y T_2, incluiremos ΔS_m de vaporización en el punto de ebullición T_e y ΔS_m por el calentamiento del gas desde T_e hasta T_2.

Además, puesto que el estado normal es el *gas ideal* a $P^\circ \equiv 1$ bar, incluiremos la pequeña corrección debida a la diferencia entre las entropías del gas real y el ideal. La cantidad $S_{id}(T, P^\circ) - S_{re}(T, P^\circ)$ se calcula mediante un proceso isotérmico hipotético de tres etapas (5.13). En la etapa (*a*) de (5.13), usamos $(\partial S/\partial P)_T =$

$=-(\partial V/\partial T)_P$ [Ec. (4.50)] para escribir $\Delta S_a = -\int_{P^\circ}^{0} (\partial V/\partial T)_P\, dP = \int_0^{P^\circ} (\partial V/\partial T)_P\, dP$. En la etapa ($b$) de (5.13), utilizamos un resultado de la mecánica estadística que muestra que la entropía de un gas real y la entropía del gas ideal correspondiente (sin interacciones intermoleculares) son iguales en el límite de densidad cero (Prob. 22.92). Por ello $\Delta S_b = 0$. En la etapa (c), usamos $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ [Ec. (4.50)] y $PV = nRT$ para obtener $\Delta S_c = -\int_0^{P^\circ} (nR/P)\, dP$. El cambio buscado ΔS es la suma de $\Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c$; por mol de gas, tenemos

$$S_{\mathrm{m,id}}(T, P^\circ) - S_{\mathrm{m,re}}(T, P^\circ) = \int_0^{P^\circ} \left[\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{T} \right] dP \qquad (5.30)$$

donde la integral se evalúa a T constante. Si se conoce el comportamiento P-V-T del gas real es posible calcular la contribución de (5.30) a S°_{m}, la entropía molar convencional del estado normal del gas (véase la Sección 8.8). Algunos valores de $S_{\mathrm{m,id}} - S_{\mathrm{m,re}}$ en J/(mol K) a 25 °C y 1 bar son 0,15 para $C_2H_6(g)$ y 0,67 para n-$C_4H_{10}(g)$.

El cálculo de la primera integral en (5.29) presenta el problema de la inaccesibilidad de $T = 0$ (Sec. 5.11). Además, las medidas de $C^\circ_{P,\mathrm{m}}(s)$ a T menores de unos pocos grados Kelvin tampoco son practicables. La teoría mecánico-estadística de los sólidos de Debye (Sec. 24.12) y los datos experimentales muestran que los calores específicos de los sólidos no metálicos a muy bajas temperaturas obedecen:

$$C^\circ_{P,\mathrm{m}} \approx C^\circ_{V,\mathrm{m}} = aT^3 \qquad \text{temperaturas muy bajas} \qquad (5.31)$$

donde a es una constante característica de la sustancia. Para las temperaturas muy bajas a las que se aplica (5.31), la diferencia $TV\alpha^2/\kappa$ entre C_P y C_V [Ec. (4.53)] es despreciable, porque α y T se anulan (Prob. 5.60) en el límite del cero absoluto. Para los metales, un tratamiento mecánico-estadístico (*Kestin y Dorfman*, sec. 9.5.2) y los datos experimentales muestran que a temperaturas muy bajas:

$$C^\circ_{P,\mathrm{m}} \approx C^\circ_{V,\mathrm{m}} = aT^3 + bT \qquad \text{metales a temperaturas muy bajas} \qquad (5.32)$$

donde a y b son constantes. (El término bT se debe a los electrones de conducción.) Se usan valores experimentales de $C^\circ_{P,\mathrm{m}}$ a temperaturas muy bajas para determinar la(s) constante(s) en (5.31) o (5.32). Luego por medio de (5.31) o (5.32) se extrapola $C^\circ_{P,\mathrm{m}}$ a $T = 0$ K. Obsérvese que C_P se anula cuando T tiende a cero.

Por ejemplo, sea $C^\circ_{P,\mathrm{m}}(T_{\mathrm{baja}})$ el valor observado de $C^\circ_{P,\mathrm{m}}$ de un no conductor a la temperatura más baja a la que se mide $C^\circ_{P,\mathrm{m}}$ (típicamente 10 K). Suponiendo que T_{baja} sea suficientemente baja como para aplicar (5.31), tenemos

$$aT^3_{\mathrm{baja}} = C^\circ_{P,\mathrm{m}}(T_{\mathrm{baja}}) \qquad (5.33)$$

Escribimos la primera integral en (5.29) como

$$\int_0^{T_{\mathrm{fus}}} \frac{C^\circ_{P,\mathrm{m}}}{T}\, dT = \int_0^{T_{\mathrm{baja}}} \frac{C^\circ_{P,\mathrm{m}}}{T}\, dT + \int_{T_{\mathrm{baja}}}^{T_{\mathrm{fus}}} \frac{C^\circ_{P,\mathrm{m}}}{T}\, dT \qquad (5.34)$$

La primera integral en el lado derecho de (5.34) se evalúa mediante (5.31) y (5.33):

$$\int_0^{T_{\mathrm{baja}}} \frac{C^\circ_{P,\mathrm{m}}}{T}\, dT = \int_0^{T_{\mathrm{baja}}} \frac{aT^3}{T}\, dT = \frac{aT^3}{3}\bigg|_0^{T_{\mathrm{baja}}} = \frac{aT^3_{\mathrm{baja}}}{3} = \frac{C^\circ_{P,\mathrm{m}}(T_{\mathrm{baja}})}{3} \qquad (5.35)$$

Para calcular la segunda integral del miembro de la derecha de (5.34) y la integral de T_{fus} a T_2 en (5.29), podemos ajustar polinomios como (5.20) a los datos experimentales de $C^\circ_{P,m}(T)$ y luego integrar la expresión resultante para $C^\circ_{P,m}/T$. Alternativamente, es posible integrar gráficamente: se representan los valores medidos de $C^\circ_{P,m}(T)/T$ frente a T entre los límites de temperatura considerados, se dibuja una curva suave que una los puntos y se mide el área bajo la curva para evaluar la integral. De forma equivalente, como $(C_P/T)\,dT = C_P\,d\ln T$, podemos representar C_P frente a $\ln T$ y medir el área bajo la curva. Una aproximación adicional consiste en integrar numéricamente (Probs. 5.33 y 5.34).

EJEMPLO 5.7

Cálculo de $S^\circ_{m,298}$

Los puntos normales de fusión y ebullición del SO_2 son 197,6 y 263,1 K. Los calores de fusión y vaporización son 1769 y 5960 cal/mol en los puntos normales de fusión y ebullición, respectivamente. $C_{P,m}$ a 1 atm se representa frente a $\ln T$ en la Figura 5.9 de 15 a 298 K; a 15,0 K, $C_{P,m} = 0{,}83$ cal/(mol K). [Los datos provienen principalmente de W. F. Giauque y C. C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938).] De la Ecuación (5.30) se obtiene $S_{m,id} - S_{m,re} = 0{,}07$ cal/(mol K) a 298 K y 1 atm (Prob. 8.25). Calcule $S^\circ_{m,298}$ del $SO_2(g)$.

Puesto que los datos corresponden a 1 atm, calcularemos las integrales a 1 atm, e incluiremos al final ΔS para el cambio de la presión del gas de 1 atm a 1 bar.

A partir de la Ecuación (5.35), la integración de $(C_P/T)\,dT = C_P\,d\ln T$ entre 0 y 15 K da [0,83 cal/(mol K)]/3 = 0,28 cal/(mol K).

La integral de $C_P\,d\ln T$ de 15 K al punto de fusión 197,6 K es igual al área bajo la curva del «sólido» en la Figura 5.9. Esta área es aproximadamente un triángulo rectángulo de altura 16 cal/(mol K) y base $\ln 197{,}6 - \ln 15{,}0 = 5{,}286 - 2{,}708 = 2{,}58$. El área de este triángulo es $\frac{1}{2}(2{,}58)$ [16 cal/(mol K)] = $20{,}_6$ cal/(mol K). [Una evaluación más precisa mediante integración numérica da 20,12 cal/(mol K); véase el Problema 5.34.]

$\Delta_{fus}S_m$ es igual a $\Delta_{fus}H_m/T_{fus} = (1769\text{ cal/mol})/(197{,}6\text{ K}) = 8{,}95$ cal/(mol K).

La integral de $C_P\,d\ln T$ del líquido desde el punto de fusión 197,6 K

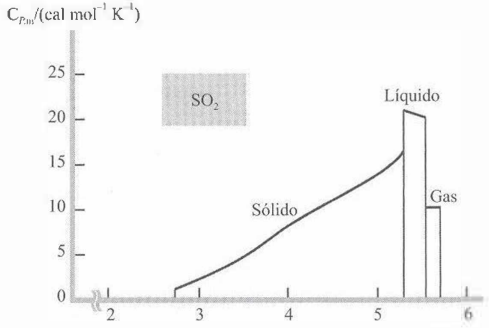


FIGURA 5.9
Integración de $C_{P,m}\,d\ln T$ para el SO_2 a 1 atm.

hasta el punto de ebullición 263,1 K es igual al área bajo la curva del «líquido». Esta área es aproximadamente un rectángulo de altura 21 cal/(mol K) y base ln 263,1 − ln 197,6 = 0,286. El área de ese rectángulo será [21 cal/(mol K)] (0,286) = 6,0 cal/(mol K). [La evaluación más precisa da 5,96 cal/(mol K); Problema 5.34.]

ΔS_m de vaporización es (5 960 cal/mol)/(263,1 K) = 22,65 cal/(mol K).

Según la Figura 5.9, la integral de $C_p\ d\ \ln T$ para el gas de 263,1 a 299,15 K es el producto de 10 cal/(mol K) y ln 298,15 − ln 263,1 = 0,125. Esta integral es igual a $1{,}2_5$ cal/(mol K). [Una evaluación más precisa proporciona 1,22 cal/(mol K).]

Hasta ahora, hemos ido del sólido a 0 K y 1 atm al gas real a 298,15 K y 1 atm. El siguiente paso consiste en añadir $S_{m,id} - S_{m,re} = 0{,}07$ cal/(mol K) para llegar al gas ideal a 298,15 K y 1 atm. La última etapa es incluir ΔS_m para pasar de 1 atm a 1 bar a 298,15 K. En un proceso isotérmico de un gas ideal, la Ecuación (3.29) y la ley de Boyle dan $\Delta S_m = R \ln (V_2/V_1) = R \ln (P_1/P_2)$. Por tanto, el ΔS_m para ir de 1 atm a 1 bar ($\approx$750 torr) será $R \ln (760/750) = 0{,}03$ cal/(mol K).

Sumando todas las contribuciones, obtenemos

$$S^\circ_{m,298} \approx (0{,}28 + 20_{,6} + 8{,}95 + 6{,}0 + 22{,}65 + 1{,}2_5 + 0{,}07 + 0{,}03)\ \text{cal/(mol K)}$$

$$S^\circ_{m,298} \approx 59_{,8}\ \text{cal/(mol K)}$$

[El cálculo con valores más precisos proporciona $S^\circ_{m,298} = 59{,}28$ cal/(mol K) = = 248,0 J/(mol K).]

EJERCICIO. Use la Figura 5.9 para calcular $S^\circ_{m,148} - S^\circ_{m,55}$ para el $SO_2(g)$. (*Respuesta*: 11 cal mol^{-1} K^{-1}.)

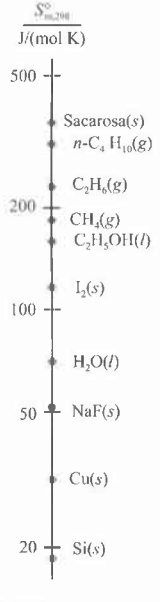


FIGURA 5.10
Valores de $S^\circ_{m,298}$. La escala es logarítmica.

En la Figura 5.10 se representan algunos valores convencionales de $S^\circ_{m,298}$. En el Apéndice se ha tabulado $S^\circ_{m,298}$ para varias sustancias. El diamante tiene la $S^\circ_{m,298}$ más baja de todas las sustancias. Los valores de $S^\circ_{m,298}$ del Apéndice muestran que (*a*) las entropías molares de los gases tienden a ser mayores que las de los líquidos; (*b*) las entropías molares de los líquidos tienden a ser mayores que las de los sólidos; (*c*) las entropías molares tienden a aumentar al aumentar el número de átomos de las moléculas.

Las entropías convencionales se llaman a menudo entropías absolutas. Sin embargo, este nombre no es apropiado, puesto que estas entropías no son absolutas, sino relativas (convencionales). Como para examinar esta cuestión en detalle es necesario recurrir a la mecánica estadística, pospondremos su estudio hasta la Sección 22.9.

Como $C_{P,m} = (\partial H_m/\partial T)_P$, el resultado de integrar $C^\circ_{P,m}$ de 0 K a T y sumar ΔH°_m de todas las transiciones de fase entre 0 y T es $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$, donde $H^\circ_{m,T}$ y $H^\circ_{m,0}$ son, respectivamente, las entalpías molares de estado normal de la sustancia a T y del correspondiente sólido a 0 K. Para sólidos y líquidos a T, $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$ es esencialmente igual a $U^\circ_{m,T} - U^\circ_{m,0}$. En la Figura 5.11 se representa $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$ frente a T y $S^\circ_{m,T}$ frente a T para el SO_2. Tanto H_m como S_m aumentan con T. Obsérvese el considerable aumento de S y H en la fusión y en la vaporización.

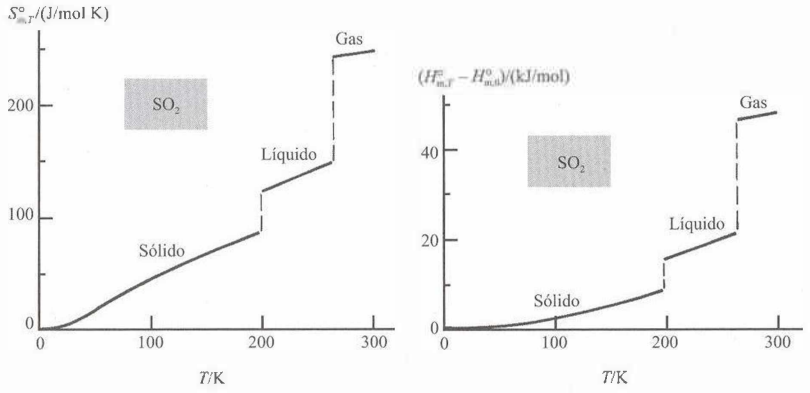


FIGURA 5.11
$S^\circ_{m,T}$ y $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$ frente a T para el SO_2. $H^\circ_{m,0}$ corresponde al SO_2 sólido.

Entropía normal de reacción. En una reacción con coeficientes estequiométricos ν_i, el cambio de entropía normal es

$$\Delta S^\circ_T = \sum_i \nu_i S^\circ_{m,T,i} \tag{5.36}$$

que es similar a $\Delta H^\circ = \Sigma_i \nu_i H^\circ_{m,i}$ [Ec. (5.3)]. Mediante (5.36), podemos calcular ΔS°_{298} a partir de entropías convencionales tabuladas $S^\circ_{m,298}$.

Diferenciando (5.36) con respecto a T y utilizando $(\partial S_i/\partial T)_P = C_{P,i}/T$ [Ec. (4.49)] e integrando a continuación, se obtiene (Prob. 5.40)

$$\Delta S^\circ_{T_2} - \Delta S^\circ_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C^\circ_P}{T}\, dT \tag{5.37}$$

que permite calcular ΔS° a cualquier T a partir de ΔS°_{298}. Nótese que las Ecuaciones (5.37) y (5.19) se aplican sólo si en ninguna especie se produce un cambio de fase en el intervalo de temperaturas considerado.

EJEMPLO 5.8

ΔS° para una reacción

Use datos del Apéndice para hallar ΔS°_{298} de la reacción $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow$ $\rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$.

Sustituyendo valores de $S^\circ_{m,298}$ del Apéndice en (5.36), resulta

$$\Delta S^\circ_{298}/[\text{J/(mol K)}] = 2(191{,}61) + 6(69{,}91) - 4(192{,}45) - 3(205{,}138) = -582{,}53$$

Los gases tienden a tener mayores entropías que los líquidos, y el valor tan negativo de ΔS° de esta reacción es consecuencia de la disminución del número de 5 moles gaseosos en la reacción.

EJERCICIO. Calcule ΔS°_{298} para la reacción $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow$ $\rightarrow 2CO_2(g)$. (*Respuesta*: $-173{,}01$ J mol^{-1} K^{-1}.)

5.8 ENERGÍA DE GIBBS NORMAL DE REACCIÓN

La **energía de Gibbs normal** (su variación) ΔG_T° para una reacción química es la variación de G que resulta al convertir los números estequiométricos de moles de los reactivos puros y separados, cada uno en su estado normal a T, en los productos puros separados en sus estados normales a T. De forma similar a $\Delta H_T^\circ = \Sigma_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ$ [Ec. (5.3)], tenemos que

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ \tag{5.38}$$

Si la reacción es de formación de una sustancia partiendo de sus elementos en sus formas de referencia, ΔG_T° es la **energía de Gibbs normal de formación** $\Delta_f G_T^\circ$ de la sustancia. Para un elemento en su forma de referencia a la temperatura T, $\Delta_f G_T^\circ$ es cero, puesto que la formación de un elemento a partir de sí mismo no supone ninguna transformación. Recordemos de la Sección 4.6 que el sentido físico de ΔG sólo es aplicable en procesos con $\Delta T = 0$. El mismo razonamiento que nos llevó a $\Delta H_T^\circ = \Sigma_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ$ [Ec. (5.6)] conduce a

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ \tag{5.39}*$$

¿Cómo obtener los valores de $\Delta_f G^\circ$? A partir de $G \equiv H - TS$, se deduce que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ para un proceso isotérmico. Si el proceso es la reacción de formación de la sustancia i, entonces

$$\Delta_f G_{T,i}^\circ = \Delta_f H_{T,i}^\circ - T \Delta_f S_{T,i}^\circ \tag{5.40}$$

La entropía normal de formación $\Delta_f S_{T,i}^\circ$ se calcula con la ayuda de los valores tabulados de las entropías $S_{m,T}^\circ$ de la sustancia i y sus elementos. Una vez que se conocen $\Delta_f H_{T,i}^\circ$ y $\Delta_f S_{T,i}^\circ$, es posible calcular y tabular $\Delta_f G_{T,i}^\circ$.

EJEMPLO 5.9

Cálculo de $\Delta_f G_{298}^\circ$

Use datos de $\Delta_f H_{298}^\circ$ y $S_{m,298}^\circ$ del Apéndice para calcular $\Delta_f G_{298}^\circ$ para el $H_2O(l)$ y compare el resultado con el valor tabulado.

La reacción de formación es $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, por tanto,

$$\Delta_f S_{298,H_2O(l)}^\circ = S_{m,298,H_2O(l)}^\circ - S_{m,298,H_2(g)}^\circ - \tfrac{1}{2} S_{m,298,O_2(g)}^\circ$$

$$\Delta_f S_{298}^\circ = [69{,}91 - 130{,}684 - \tfrac{1}{2}(205{,}138)]\ \text{J/(mol K)} = -163{,}34_3\ \text{J/(mol K)}$$

$\Delta_f H_{298}^\circ$ es −285,830 kJ/mol, y de (5.40) se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{298}^\circ &= -285{,}830\ \text{kJ/mol} - (298{,}15\ \text{K})(-0{,}16334_3\ \text{kJ/mol K}) \\ &= -237{,}129\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

que está de acuerdo con el valor dado en el Apéndice.

EJERCICIO. Use los datos de $\Delta_f H°$ y $S°_m$ del Apéndice para calcular $\Delta_f G°_{298}$ para el MgO(c) y compare el resultado con el valor tabulado. (*Respuesta*: −569,41 kJ/mol.)

En la Figura 5.12 se representan algunos valores de $\Delta_f G°_{298}$ y en el Apéndice pueden encontrarse valores de $\Delta_f G°_{298}$ de muchas sustancias. A partir de los valores de $\Delta_f G°_T$, se calcula $\Delta G°_T$ de reacción usando (5.39).

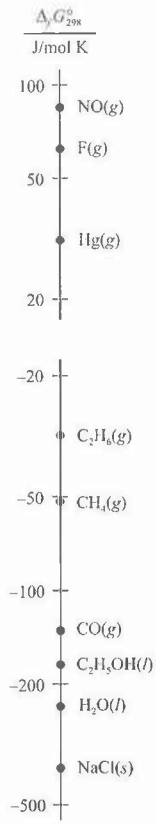


FIGURA 5.12
Valores de $\Delta_f G°_{298}$. La escala es logarítmica.

EJEMPLO 5.10

$\Delta G°$ para una reacción

Calcule $\Delta G°_{298}$ de la reacción $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$ utilizando los datos del Apéndice.

Sustituyendo los valores de $\Delta_f G°_{298}$ del Apéndice en (5.39) se obtiene $\Delta G°_{298}$

$$[2(0) + 6(-237{,}129) - 3(0) - 4(-16{,}45)] \text{ kJ/mol} = -1356{,}97 \text{ kJ/mol}$$

EJERCICIO. Use los datos del Apéndice para calcular $\Delta G°_{298}$ para la reacción $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$. (*Respuesta*: −2108,22 kJ/mol.)

Suponga que queremos calcular $\Delta G°$ para una reacción a una temperatura distinta de 298,15 K. Hemos mostrado previamente cómo obtener $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a temperaturas distintas a 298,15 K. La utilización de $\Delta G°_T = \Delta H°_T - T\,\Delta S°_T$ permite por lo tanto obtener $\Delta G°$ a cualquier temperatura T.

Hemos tratado cómo se calculan las propiedades termodinámicas a partir de datos calorimétricos. Veremos en el Capítulo 22 que la mecánica estadística permite calcular propiedades termodinámicas de un gas ideal a partir de datos moleculares (distancias y ángulos de enlace, frecuencias de vibración, etc.).

En vez de tabular valores de $\Delta_f G°$ se pueden tabular energías de Gibbs convencionales del estado normal $G°_{m,T}$, definidas por $G°_{m,T} \equiv H°_{m,T} - TS°_{m,T}$, donde $H°_{m,T}$ y $S°_{m,T}$ son los valores de la entalpía y la entropía convencionales (Secs. 5.4 y 5.7). Para un elemento en su forma de referencia, la entalpía convencional $H°_{m,298}$ es cero [Ec. (5.17)], pero $S°_{m,298}$ no es cero ($S°_{m,0}$ es cero). Por ello, la energía de Gibbs convencional $G°_{m,298}$ de un elemento no es cero.

5.9 TABLAS TERMODINÁMICAS

Las tabulaciones de los datos termodinámicos incluyen generalmente $\Delta_f H°_{298}$, $S°_{m,298}$, $\Delta_f G°_{298}$ y $C°_{P,m,298}$. Las tablas antiguas empleaban la caloría termoquímica (= 4,184 J) como unidad de energía. (Algunos físicos e ingenieros usan una caloría ligeramente diferente, definida como 4,1868 J.) Las tablas modernas usan el julio.

Hasta 1982, la presión normal recomendada $P°$ era 1 atm, y las tablas antiguas se referían a $P° = 1$ atm. En 1982, la Unión Internacional de Química

Pura y Aplicada (IUPAC) cambió la presión normal recomendada a 1 bar, porque 1 bar (= 10^5 Pa) es más compatible con el sistema internacional de unidades que 1 atm. La mayor parte de las tablas modernas usan $P^\circ = 1$ bar. Las propiedades termodinámicas para sólidos y líquidos varían muy poco con la presión (Sec. 4.5), y el cambio de 1 atm (760 torr) a 1 bar (750,062 torr) prácticamente no afecta a las propiedades termodinámicas tabuladas de sólidos y líquidos. Para un gas, el estado normal es un gas ideal. H_m y $C_{P,m}$ dependen sólo de T en los gases ideales y son independientes de P. Por tanto, $\Delta_f H^\circ$ y $C^\circ_{P,m}$ no varían por el cambio a 1 bar para los gases. El efecto de un cambio de presión isotérmica en la entropía de un gas ideal viene dado por (3.29) y la ley de Boyle como $S_2 - S_1 = nR \ln (P_1/P_2)$, por lo que

$$\begin{aligned} S_{m,T,1\text{ bar}} - S_{m,T,1\text{ atm}} &= (8{,}314\text{ J/(mol K)}) \ln (760/750{,}062) \\ &= 0{,}1094\text{ J/(mol K)} \end{aligned} \tag{5.41}$$

El cambio de 1 atm a 1 bar añade 0,109 J/(mol K) a la entropía S°_m de un gas. Este cambio es pequeño, pero no despreciable. Al variar S°_m, también varía $\Delta_f G^\circ$ si alguna de las especies en la reacción de formación se encuentra en estado gaseoso (Prob. 5.51). Un análisis detallado de los efectos del cambio de 1 atm a 1 bar puede hallarse en R. D. Freeman, *J. Chem. Educ.*, **62**, 681 (1985).

Los valores tabulados de $\Delta_f G^\circ_T$ y $\Delta_f H^\circ_T$ dependen de las formas de referencia elegidas para los elementos a la temperatura T. Existe una excepción importante a la regla de que la forma de referencia es la más estable a T y 1 bar. Para los elementos que son gases a 25 °C y 1 bar, la mayoría de las tablas termodinámicas toman la forma de referencia como un gas a todas las temperaturas por debajo de 25 °C, incluso si la forma más estable fuera un líquido o un sólido. Al mezclar datos de $\Delta_f G^\circ$ y $\Delta_f H^\circ$ de dos tablas, se debe estar seguro de que las dos usan las mismas formas de referencia. En caso contrario, se puede incurrir en error.

ΔH°, ΔS° y ΔG° a temperaturas distintas de 25 °C se pueden calcular con tablas de $\Delta_f H^\circ$, S°_m y $\Delta_f G^\circ$ a varias temperaturas. En vez de tabular $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_f G^\circ$ frente a T, algunas tablas proporcionan $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298}$ (o $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$) frente a T y $(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T$ [o $(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0})/T$] frente a T. ΔH°_T y ΔG°_T se calculan entonces a partir de dichas tablas, como

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \sum_i \nu_i (H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})_i \tag{5.42}$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + T \sum_i \nu_i [(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T]_i \tag{5.43}$$

La Ecuación (5.42) se deduce de $\Sigma_i \nu_i (H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})_i = \Sigma_i \nu_i H^\circ_{m,T,i} - \Sigma_i \nu_i H^\circ_{m,298,i} = \Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$. La Ecuación (5.43) se demuestra de forma análoga.

EJEMPLO 5.11

ΔG°_T

A $T = 1000$ K, algunos valores de $-(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T$ (atención al signo menos) en J/(mol K) son 220,87 para el $O_2(g)$, 212,844 para el $CO(g)$ y 235,919 para el $CO_2(g)$. Calcule ΔG°_{1000} de la reacción $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$.

De acuerdo con los datos de $\Delta_f H^\circ_{298}$ del Apéndice, se obtiene $\Delta H^\circ_{298} =$ $= -565{,}968$ kJ/mol (opérese como en el Ejemplo 5.5 de la Sección 5.5). Sustituyendo en (5.43), tenemos

$$\Delta G^\circ_{1000} = -565{,}968 \text{ kJ/mol} + (1000 \text{ K})\,[2(-235{,}919) - 2(-212{,}844) - (-220{,}877)]10^{-3} \text{ kJ/(mol K)}$$
$$= -391{,}241 \text{ kJ/mol}$$

EJERCICIO. Para el C(grafito), $H^\circ_{m,1000} - H^\circ_{m,298} = 11{,}795$ kJ/mol y $S^\circ_{m,1000} =$ $= 24{,}457$ J/(mol K). Use estos datos y los datos del ejemplo para calcular ΔG°_{1000} para la reacción C(grafito) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$. (*Respuesta*: $-395{,}89$ kJ/mol.)

La cantidad $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298}$ se encuentra integrando los valores de $C^\circ_{P,m}$ entre 25 °C y T, ya que $(\partial H/\partial T)_P = C_P$. Tenemos

$$(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T = (H^\circ_{m,T} - TS^\circ_{m,T})/T - H^\circ_{m,298}/T$$
$$= (H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T - S^\circ_{m,T}$$

Por tanto, podemos calcular $(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T$ a partir de datos de $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298}$ y $S^\circ_{m,T}$.

Se divide $G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298}$ por T para que la función varíe lentamente con T, lo que permite interpolar con exactitud en la tabla. Es conveniente tabular $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298}$ y $(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T$ porque estas cantidades se obtienen a partir de propiedades de una única sustancia (en contraste con $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_f G^\circ$, que también dependen de las propiedades de los elementos), y estas cantidades se conocen con más precisión que $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_f G^\circ$; además, estas cantidades pueden calcularse de manera precisa para los gases ideales utilizando la mecánica estadística (Cap. 22) si se conocen las frecuencias de vibración y la estructura molecular.

Si sólo disponemos de datos termodinámicos a 25 °C para las especies que intervienen en la reacción, necesitamos expresiones de $C^\circ_{P,m}$ de las especies para hallar ΔH°, ΔS° y ΔG° a otras temperaturas. En O. Knacke et al., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2.ª ed., Springer-Verlag, 1991, se proporcionan expresiones polinómicas de $C^\circ_{P,m}$ [Ec. (5.20)] para cerca de 900 sustancias inorgánicas; en *Lide y Kehiaian* para 216 sustancias, y en *Reid, Prausnitz y Poling* para 618 gases. Tales polinomios se generan fácilmente a partir de los datos $C^\circ_{P,m}$ frente a T utilizando una hoja de cálculo (Sec. 5.6).

Unas tablas de datos termodinámicos, de uso muy extendido, para compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos con uno o dos carbonos y especies (incluidos iones) en disolución acuosa son D. D. Wagman et al., *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, 1982, publicadas por la American Chemical Society y la American Institute of Physics para la National Bureau of Standards (vol. 11, sup. 2 de *J. Phys. Chem. Ref. Data*). Estas tablas listan $\Delta_f H^\circ_{298}$, $\Delta_f G^\circ_{298}$, $S^\circ_{m,298}$ y $C^\circ_{P,m,298}$ para aproximadamente 10.000 sustancias. Datos termodinámicos para compuestos orgánicos e inorgánicos a 25 °C y otras temperaturas se dan en *Landolt-Börnstein*, 6.ª ed., vol. II, pt. 4, págs. 179-474. Datos de $\Delta_f H^\circ_{298}$ para muchos compuestos orgánicos se tabulan J. B. Pedley et al., *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2.ª ed., Chapman y Hall, 1986; J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds* (TRC Data Series),

Springer-Verlag, 1994. Datos de $S^\circ_{m,298}$ y $C^\circ_{P,m,298}$ para 2500 compuestos orgánicos en fase condensada se dan en E. S. Domalsky y E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1 (1996).

El libro electrónico del National Institute of Standards and Technology (NIST) (webbook.nist.gov/) incluye datos termodinámicos a 25 °C para 5000 compuestos orgánicos e inorgánicos y da expresiones polinómicas de C_P para algunas sustancias.

Datos termodinámicos para sustancias inorgánicas en un amplio rango de temperaturas se tabulan en (*a*) M. W. Chase et al., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4.ª ed., 1998, publicado por American Chemical Society y American Institute of Physics para el National Bureau of Standards and Technology; (*b*) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3.ª ed., VCH, 1995; (*c*) O. Knacke et al., *Termochemical Properties of Inorganic Substances*, 2.ª ed., Springer-Verlag, 1991; (*d*) O. Kubaschewski y C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5.ª ed., Pergamon, 1979.

Datos termodinámicos de sustancias orgánicas en un amplio intervalo de temperaturas se dan en (*a*) D. R. Stull et al., *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, 1969 (datos en fase gaseosa); (*b*) *Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, 1966-1985, *Selected Values of Properties of Chemical Compounds*, 1966-1985, *TRC Thermodynamic Tables–Hydrocarbons*, 1985-, *TRC Thermodynamic Tables–Non-Hydrocarbons*, 1985-, todos ellos publicados en hojas sueltas por Thermodynamics Research Center, Texas A&M University; (*c*) M. Frenkel et al., *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, Vols. I y II (TRC Data Series), Springer-Verlag, 1994.

Datos termodinámicos para compuestos bioquímicos se tabulan por R. C. Wilhoit en el cap. 2 de H. D. Brown (ed.), *Biochemical Microcalorimetry*, Academic Press, 1969; véase también H.-J. Hinz (ed.), *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*, Springer-Verlag, 1986.

5.10 CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Se conocen aproximadamente 10^7 compuestos químicos, y es probable que nunca se midan $\Delta_f H^\circ$, S°_m, $C^\circ_{P,m}$ y $\Delta_f G^\circ$, de la mayoría de los compuestos conocidos. Se han propuesto varios métodos para calcular las propiedades termodinámicas no conocidas de un compuesto para el que no existan datos. Los ingenieros químicos utilizan a menudo métodos de aproximación. Es mucho más rápido y barato recurrir a la estimación de las cantidades termodinámicas necesitadas que a la medida experimental, y las cantidades obtenidas por métodos de aproximación son suficientemente exactas para muchos propósitos. Una recopilación sobresaliente de métodos de estimación exactos para las propiedades termodinámicas y de transporte (Cap. 16) de líquidos y gases es *Reid, Prausnitz y Poling*.

Aditividad de enlace. Muchas propiedades se obtienen aproximadamente como sumas de contribuciones de los enlaces químicos. Se utilizan datos experimentales de los compuestos para los que existen datos para llegar a valores típicos para las contribuciones de los enlaces a la propiedad en cuestión. Estas contribuciones de enlace se usan luego para estimar la propiedad en compuestos de los que no se conocen datos. Es necesario señalar que este enfoque es únicamente una aproximación.

Los métodos basados en la aditividad de enlaces dan mejores resultados para propiedades termodinámicas de un *gas ideal* y, en general, no pueden aplicarse a sólidos o líquidos debido a los efectos impredecibles de las fuerzas intermoleculares. Para un compuesto que sea líquido o sólido a 25 °C y 1 bar, el estado de gas ideal no es estable (lo mismo que un estado líquido superenfriado). Sea P_v la presión de vapor de equilibrio del líquido a 25 °C. Para relacionar propiedades termodinámicas observables de un líquido a 25 °C y 1 bar con las propiedades del gas ideal a 25 °C y 1 bar, se usa el siguiente proceso isotérmico a 25 °C (Fig. 5.13): (*a*) cambio de la presión del líquido de 1 bar a P_v; (*b*) vaporización reversible del líquido a 25 °C y P_v; (*c*) reducción de la presión del gas a cero; (*d*) mediante una varita mágica, se transforma el gas real en gas ideal; (*e*) compresión del gas ideal hasta $P = 1$ bar. Como las diferencias entre las propiedades de un gas ideal y un gas real a 1 bar son bastante pequeñas, se acostumbra a sustituir las etapas (*c*), (*d*) y (*e*) por la compresión de un gas (suponiendo comportamiento ideal) desde la presión P_v hasta 1 bar. En general, la etapa (*a*) tiene un efecto despreciable sobre las propiedades del líquido. Por tanto, conociendo ΔH_m de vaporización, podemos estimar las entropías y entalpías del líquido a partir de datos de entalpías y entropías estimadas para el gas ideal. Métodos para la estimación de $\Delta_{vap}H_m$ se discuten en el cap. 7 de *Reid, Prausnitz y Poling*.

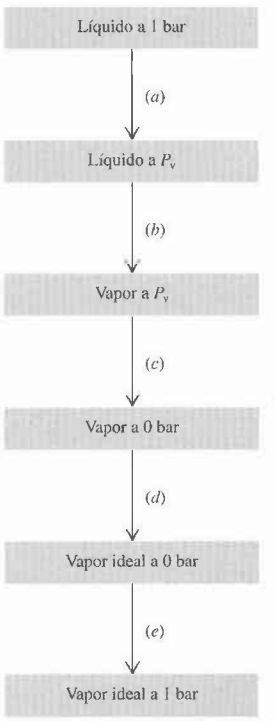


FIGURA 5.13
Conversión de un líquido a 25 °C y 1 bar a un gas ideal a 25 °C y 1 bar.

Benson y Buss construyeron una tabla de contribuciones de enlace a $C^\circ_{P,m,298}$, $S^\circ_{m,298}$ y $\Delta_f H^\circ_{298}$ para compuestos en el *estado de gas ideal* [S. W. Benson y J. H. Buss, *J. Chem. Phys.*, **29**, 546 (1958)]. La suma de estas contribuciones nos permite aproximar valores de $C^\circ_{P,m,298}$ y $S^\circ_{m,298}$ de gases ideales con errores típicos de 1 a 2 cal/(mol K) y valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ con errores típicos de 3 a 6 kcal/mol. Obsérvese que debe incluirse una contribución para estimar $S^\circ_{m,298}$ debido a la simetría de la molécula para obtener resultados válidos (véase el estudio sobre el número de simetría en el Capítulo 22).

Por ejemplo, algunas contribuciones de la aditividad de enlace a $\Delta_f H^\circ_{298}$/(kcal/mol) son:

C—C	C—H	C—O	O—H
2,73	−3,83	−12,0	−27,0

Por lo tanto, se prevé que la $\Delta_f H^\circ_{298}$/(kcal/mol) del $C_2H_6(g)$ y el $C_4H_{10}(g)$ sea 2,73 + + 6(−3,83) = −20,2 y 3(2,73) + 10(−3,83) = −30,1 respectivamente, que deben compararse con los valores experimentales de −20,0 para el etano, −30,4 para el butano y −32,1 para el isobutano. Como los valores de $\Delta_f H^\circ_{298}$ son para la formación del grafito y el H_2, los valores de la contribución de enlace llevan incluidos reducciones para las variaciones de la entalpía en los procesos $C(\text{grafito}) \rightarrow C(g)$ y $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$.

Energías de enlace. El concepto de **energía media de enlace** está muy ligado al de las contribuciones de los enlaces a $\Delta_f H^\circ$. Supongamos que queremos estimar ΔH°_{298} de una reacción en fase *gaseosa* mediante propiedades moleculares. Tenemos $\Delta H^\circ_{298} = \Delta U^\circ_{298} + \Delta(PV)^\circ_{298}$. Como se indicó en la Sección 5.4, el término $\Delta(PV)^\circ$ es en general esencialmente menor que el término ΔU°, y ΔH° varía generalmente poco con T. Por tanto, el valor de ΔH°_{298} estará bastante cerca de ΔU°_0, el cambio debido a la reacción de la energía interna en el límite del cero absoluto del gas ideal. Las fuerzas intermoleculares no contribuyen a las energías internas; en el cero absoluto, las energías rotacionales y traslacionales son cero. Por tanto, ΔU°_0 se debe a los cambios de la energía molecular electrónica y a la

energía vibracional molecular en el punto cero (Sec. 2.11). Veremos en el Capítulo 21 que las energías electrónicas son mucho mayores que las energías vibracionales, de forma que es una buena aproximación despreciar la variación de energía vibracional en el punto cero. Por lo que ΔU_0° y ΔH_{298}° se deben en gran medida a los cambios de la energía molecular electrónica. Para estimar este cambio, imaginamos la reacción que transcurre a través del siguiente camino:

$$\text{Reactivos gaseosos} \xrightarrow{(a)} \text{átomos gaseosos} \xrightarrow{(b)} \text{productos gaseosos} \quad (5.44)$$

En la etapa (*a*) se rompen todos los enlaces de la molécula para formar átomos separados. Resulta aceptable *estimar* la variación de energía electrónica de la etapa (*a*) como la suma de las energías asociadas con cada enlace de las moléculas reaccionantes. En la etapa (*b*) se forman los productos a partir de los átomos, y podemos estimar que el cambio de energía es aquí igual a menos la suma de las energías de los enlaces de los productos.

Para mostrar la obtención de energías de enlace a partir de datos experimentales, considere el siguiente proceso de atomización en fase gaseosa:

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) \quad (5.45)$$

(**Atomización** es la disociación de una sustancia en átomos en fase gaseosa.) Definimos la energía media del enlace C—H en el metano como un cuarto de ΔH_{298}° de la reacción (5.45). Según el Apéndice, $\Delta_f H_{298}^\circ$ del CH_4 es –74,8 kJ/mol. ΔH_{298}° para la sublimación del grafito a $C(g)$ es 716,7 kJ/mol. Por tanto, $\Delta_f H_{298}^\circ$ del $C(g)$ es 716,7 kJ/mol, tal como aparece en el Apéndice. (Recuérdese que $\Delta_f H^\circ$ es cero para la forma *estable* del elemento. A 25 °C, la forma estable del carbono es el grafito y no los átomos de carbono gaseosos.) $\Delta_f H_{298}^\circ$ para el $H(g)$ es 218,0 kJ/mol. [Corresponde a ΔH_{298}° de la reacción $\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H(g)$]. Para el proceso (5.45), resulta:

$$\Delta H_{298}^\circ = [716{,}7 + 4(218{,}0) - (-74{,}8)] \text{ kJ/mol} = 1663{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Por tanto, la energía media del enlace C—H en el CH_4 es 416 kJ/mol.

Para obtener la energía media del enlace simple carbono-carbono, consideremos el proceso $C_2H_6(g) \rightarrow 2C(g) + 6H(g)$. De acuerdo con los valores de $\Delta_f H_{298}^\circ$ del Apéndice, $\Delta H_{298}^\circ = 2826$ kJ/mol para esta reacción. Esta ΔH_{298}° se toma como la suma de las contribuciones de seis enlaces C—H y un enlace C—C. Usando el valor de 416 kJ mol^{-1} previamente obtenido para el enlace C—H del CH_4 para el enlace C—H, encontramos que la energía del enlace C—C es [2826 – 6(416)] kJ/mol = 330 kJ/mol.

El método de las energías medias de enlace estimaría, por tanto, el calor de atomización del propano $CH_3CH_2CH_3(g)$ a 25 °C como [8(416) + 2(330)] kJ/mol = = 3988 kJ/mol. Dividimos la formación del propano en dos etapas:

$$3C(\text{grafito}) + 4H_2(g) \rightarrow 3C(g) + 8H(g) \rightarrow C_3H_8(g)$$

Para la primera etapa obtenemos, a partir de datos tomados del Apéndice, $\Delta H_{298}^\circ =$ = –3894 kJ/mol. Para la segunda etapa hemos calculado $\Delta H_{298}^\circ = -3988$ kJ/mol. Por tanto, la estimación, según el método de las energías de enlace, para $\Delta_f H_{298}^\circ$ del propano es –94 kJ/mol. El valor experimental es –104 kJ/mol, por lo que existe un error de 10 kJ/mol.

En la Tabla 20.1 de la Sección 20.1 se muestran algunos valores de energías medias de enlace. Los valores listados de C—H y C—C difieren algo de los calculados anteriormente, para lograr un mejor acuerdo con los valores experimentales.

El método de la contribución de aditividad de enlace y el método de la energía de enlace media para encontrar $\Delta_f H^\circ_{298}$ son equivalentes. Cada contribución de enlace a $\Delta_f H^\circ_{298}$ de un hidrocarburo es la combinación de las energías de enlace y de las variaciones de entalpía de los procesos C(grafito) $\rightarrow$ C(g) y $H_2(g) \rightarrow$ $\rightarrow$ 2H(g) (véase el Problema 5.57).

Para calcular ΔH°_{298} para una reacción gaseosa se utiliza la Ecuación (5.44), como $\Delta H^\circ_{298} = \Delta_{at} H^\circ_{298,re} - \Delta_{at} H^\circ_{298,pr}$, donde $\Delta_{at} H^\circ_{re}$ y $\Delta_{at} H^\circ_{pr}$, los calores de atomización de reactivos y productos, pueden hallarse sumando las energías de enlace. A menudo se incluyen correcciones que consideran la tensión en pequeños compuestos cíclicos, las energías de resonancia en compuestos conjugados y energías estéricas en compuestos voluminosos.

Por consiguiente, la principal contribución a ΔH° de una reacción en fase gaseosa viene del cambio de energía electrónica que ocurre al romperse los enlaces y formarse otros nuevos. Las variaciones de las energías traslacional, vibracional y rotacional son mucho menos importantes.

Aditividad de grupo. Los cálculos de la aditividad de enlace y de energía de enlace dan generalmente aproximaciones razonables de las variaciones de la entalpía en fase gaseosa, pero pueden tener un error significativo. Una mejora en la aditividad del enlace es el método de las contribuciones de grupo. Aquí, calculamos las magnitudes termodinámicas como la suma de las contribuciones de los grupos en la molécula. Se incluyen correcciones para las tensiones de anillo y para ciertas interacciones no enlazantes (tales como la repulsión entre dos grupos metilo que están enlazados a carbonos adyacentes y que están en una conformación *gauche*). Un **grupo** consta de un átomo en la molécula junto con los átomos enlazados a él. Sin embargo, no se considera que un átomo enlazado a un único átomo forme un grupo. La molécula $(CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$ contiene tres grupos $C—(H)_3C$, un grupo $C—(C)_4$, un grupo $C—(C)_2(H)_2$ y uno $C—(C)(H)_2(Cl)$, donde el átomo central de cada grupo se nombra en primer lugar.

El método de las contribuciones de grupo requiere de tablas con muchas más entradas que el método de las contribuciones de enlace. Tablas para las contribuciones de grupo de $\Delta_f H^\circ$, $C^\circ_{P,m}$ y S°_m de 300 a 1500 K se dan en S. W. Benson et al., *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969), y S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2.ª ed., Wiley-Interscience, 1976. Véase también N. Cohen y S. W. Benson, *Chem. Rev.*, **93**, 2419 (1993). Estas tablas dan los valores de $C^\circ_{P,m}$ y S°_m para gases ideales con errores típicos de 1 cal/(mol K) y los valores de $\Delta_f H^\circ$ para gases ideales con errores típicos de 1 a 2 kcal/mol. Algunos de los valores de aditividad de grupo para $\Delta_f H^\circ_{298}$/(kJ/mol) son

$C—(C)(H_3)$	$C—(C)_2(H)_2$	$C—(C)_3H$	$C—(C)_4$	$O—(C)(H)$	$O—(C)_2$	$C—(C)(H)_2O$	$C—(H)_3(O)$
−41,8	−20,9	−10,0	−0,4	−158,6	−99,6	−33,9	−41,8

Los valores de aditividad de grupo para $\Delta_f H^\circ_{298}$ se han tabulado para compuestos C-H-O sólidos, líquidos y gaseosos en N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1411 (1996). Los errores absolutos medios son 1,3 kcal/mol para gases, 1,3 kcal/mol para líquidos y 2,2 kcal/mol para sólidos. (Un pequeño número de compuestos con errores mayores se omitieron al calcular estos errores.)

Los programas de ordenador CHETAH (www.normas.com/ASTM/BOOK/DS51C.html), Therm/Est del NIST (www.esm-software.com/nist-thermest) y Estructuras Orgánicas y Propiedades del NIST (www.esm-software.com/nist-struct-prop) usan el método de aditividad de grupo de Benson para calcular las propiedades termodinámicas de compuestos orgánicos.

Signo de $\Delta S°$. Ahora examinemos $\Delta S°$. Las entropías de los gases son sustancialmente mayores que las de los líquidos o sólidos, y sustancias con moléculas de tamaño similar tienen entropías parecidas. Así, para reacciones que implican sólo gases, líquidos puros y sólidos puros, el signo de $\Delta S°$ dependerá en general de la variación del número total de moles de los gases. Si éste es positivo, $\Delta S°$ será positivo; si el cambio en el número de moles gaseosos es negativo, $\Delta S°$ será negativo; si este cambio es cero, $\Delta S°$ será pequeño. Por ejemplo, en la reacción $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$, el cambio de número de moles de los gases es -3, y esta reacción tiene $\Delta S°_{298} = -327$ J/(mol K).

Otros métodos de cálculo aproximado. Las propiedades termodinámicas de los compuestos en fase gaseosa pueden calcularse de forma bastante precisa combinando fórmulas de la mecánica estadística con cálculos mecano-cuánticos (Secciones 22.6, 22.7, 22.8) o con cálculos de la mecánica molecular (Sec. 20.13).

5.11 LA INACCESIBILIDAD DEL CERO ABSOLUTO

Además de la formulación de Nernst-Simon de la tercera ley, existe otra que se cita con frecuencia, la *formulación de la inaccesibilidad*. En 1912, Nernst «dedujo» la inaccesibilidad del cero absoluto a partir de la segunda ley de la termodinámica (Prob. 3.38). Sin embargo, Einstein demostró que el argumento de Nernst era falso, de tal forma que la inaccesibilidad no se puede obtener como una consecuencia de la segunda ley. [Para conocer los detalles, véanse P. S. Epstein, *Textbook of Thermodynamics*, Wiley, 1937, págs. 244-245; F. E. Simon, *Z. Naturforsch.*, **6a**, 397 (1951); P. T. Landsberg, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 363 (1956); M. L. Boas, *Am. J. Phys.*, **28**, 675 (1960).]

La inaccesibilidad del cero absoluto se considera a menudo como una formulación de la tercera ley de la termodinámica, equivalente a la formulación de la entropía (5.25). Supuestas pruebas de esta equivalencia se dan en varios textos. Sin embargo, estudios cuidadosos del problema muestran que ambas formulaciones de la tercera ley no son equivalentes [P. T. Landsberg, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 363 (1956); R. Haase, págs. 86-96, en *Eyring, Henderson y Jost*, vol. I]. Haase concluyó que la inaccesibilidad del cero absoluto surge como una consecuencia de la primera y segunda leyes, más el enunciado de la tercera ley debido a Nernst-Simon. Sin embargo, Landsberg no estuvo de acuerdo con esta conclusión y el trabajo de Wheeler también indicaba que la formulación de la inaccesibilidad no se deduce a partir de la primera y segunda leyes más el enunciado de Nernst-Simon [J. C. Wheeler, *Phys. Rev. A*, **43**, 5289 (1991); **45**, 2637 (1992)]. Landsberg afirma que se debería considerar la tercera ley como compuesta de dos enunciados no equivalentes: el enunciado de la entropía de Nernst-Simon y el enunciado de la inaccesibilidad [P. T. Landsberg, *Am. J. Phys.*, **65**, 269 (1997)].

Aunque el cero absoluto es inalcanzable, se han conseguido temperaturas de hasta 2×10^{-8} K. Se puede utilizar el efecto de Joule-Thomson para licuar el gas

helio. Eliminando mediante bombas de vacío el vapor de helio que se encuentra sobre el líquido, se produce una evaporación rápida del helio líquido, obteniéndose temperaturas de alrededor de 1 K. Para conseguir temperaturas inferiores se usa la desmagnetización adiabática. Para más detalles, véanse *Zemansky y Dittman*, caps. 18 y 19, y P. V. E. McClintock et al., *Matter at Low Temperatures*, Wiley, 1984. La temperatura más baja alcanzada en un medio material usando desmagnetización adiabática es $1{,}2 \times 10^{-5}$ K. [K. Gloos et al., *J. Low. Temp. Phys.*, **73**, 101 (1988); *Discover*, junio 1989, pág. 16]. Utilizando una combinación de luz láser, un campo magnético no homogéneo aplicado y radiación de radiofrecuencia aplicada, los físicos enfriaron una muestra de 2000 átomos en fase gaseosa de ^{87}Rb a baja presión a 2×10^{-8} K [M. H. Anderson et al., *Science*, **269**, 198 (1995); jilawww.colorado.edu/bec/]. Núcleos de plata se han enfriado hasta una temperatura de espín nuclear de 2×10^{-9} K por desmagnetización adiabática (O. V. Lounasmaa, *Physics Today*, octubre 1989, pág. 26).

5.12

RESUMEN

El estado normal (representado por un superíndice °) de un sólido o un líquido puros a la temperatura T se define como el estado a $P = 1$ bar; para un gas puro, el estado normal se define como el estado a $P = 1$ bar y comportamiento ideal.

Los cambios normales de la entalpía, entropía y energía de Gibbs de una reacción química $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i A_i$ se definen como $\Delta H_T^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i H_{\mathrm{m},T,i}^\circ$, $\Delta S_T^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i S_{\mathrm{m},T,i}^\circ$, y $\Delta G_T^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i G_{\mathrm{m},T,i}^\circ$ y se relacionan mediante $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\,\Delta S_T^\circ$. $\Delta H°$ y $\Delta G°$ de una reacción pueden calcularse con la ayuda de los valores tabulados de $\Delta_f H°$ y $\Delta_f G°$ de las especies implicadas mediante $\Delta H_T^\circ = \Sigma_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ$ y $\Delta G_T^\circ = \Sigma_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ$, donde la entalpía y la energía de Gibbs normales de formación $\Delta_f H_i°$ y $\Delta_f G_i°$ corresponden a la formación de la sustancia i a partir de sus elementos en sus formas de referencia.

El convenio de que $S_0^\circ = 0$ para todos los elementos y la tercera ley de la termodinámica ($\Delta S_0 = 0$ en cambios que impliquen sólo sustancias en equilibrio interno) llevan al valor convencional de S_0° cero para cualquier sustancia pura. El valor convencional $S_{\mathrm{m},T}^\circ$ de una sustancia puede entonces encontrarse integrando $C_{P,\mathrm{m}}^\circ/T$ desde el cero absoluto, incluyendo las ΔS de cada transición de fase.

Usando $\Delta H°$ (o $\Delta S°$) a una temperatura y datos de C_P°, se puede calcular $\Delta H°$ (o $\Delta S°$) a otra temperatura.

Para evitar cualquier confusión es importante prestar atención a todos los símbolos termodinámicos, incluyendo los subíndices y superíndices. Las cantidades H, ΔH, $\Delta H°$ y $\Delta_f H°$ tienen generalmente diferente significado.

Los tipos importantes de cálculos incluidos en este capítulo son:

- Determinación de $\Delta H°$ de una reacción combinando valores de $\Delta H°$ de otras reacciones (ley de Hess).
- Cálculo de $\Delta_r U$ a partir de datos calorimétricos de una bomba adiabática.
- Cálculo de $\Delta H°$ a partir de $\Delta U°$, y viceversa.
- Cálculo de S_{m}° de una sustancia pura a partir de datos de $C_{P,\mathrm{m}}^\circ$, entalpías de transiciones de fase y la ley T^3 de Debye.
- Cálculo de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ de reacciones químicas mediante datos tabulados de $\Delta_f H°$, S_{m}° y $\Delta_f G°$.
- Determinación de $\Delta H°$ (o $\Delta S°$) a una temperatura partiendo de $\Delta H°$ (o $\Delta S°$) a otra temperatura y datos de $C_{P,\mathrm{m}}^\circ(T)$.

- Estimación de ΔH° mediante datos de energías de enlace.
- Utilización de las hojas de cálculo para ajustar las ecuaciones a los datos.

LECTURAS ADICIONALES

Calores de reacción y calorimetría: *McGlashan*, págs. 17-25, 48-71; *Rossiter, Hamilton y Baetzold*, vol. VI, cap. 7; S. Sunner y Mansson (ed.), *Combustion Calorimetry*, Pergamon, 1979. La tercera ley: *Eyring, Henderson y Jost*, vol. I, págs. 86-96, 436-486.

Fuentes de datos: véase la Sección 5.9.

PROBLEMAS

Sección 5.1

5.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) El término *estado normal* implica que la temperatura es 0 °C. (*b*) El término *estado normal* implica que la temperatura es 25 °C. (*c*) El estado normal de un gas puro es el gas puro a una presión de 1 bar y a la temperatura T.

Sección 5.2

5.2. ¿Verdadero o falso? (*a*) Las unidades del SI de ΔH° para una reacción son J. (*b*) Multiplicando los coeficientes de una reacción por dos, se multiplica por dos su ΔH°. (*c*) ΔH° depende de la temperatura. (*d*) La reacción $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ tiene $\Sigma_i \nu_i = -2$.

5.3. Para la reacción $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$, exprese ΔH_T° en función de las entropías molares de estado normal $\Delta H_{m,i}^\circ$ de las especies implicadas.

5.4. ΔH_{298}° de la reacción $Na(s) + HCl(g) \rightarrow NaCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g)$ es -319 kJ mol^{-1}. Halle ΔH_{298}° para las reacciones:

(*a*) $2Na(s) + 2HCl(g) \rightarrow 2NaCl(s) + H_2(g)$
(*b*) $4Na(s) + 4HCl(g) \rightarrow 4NaCl(s) + 2H_2(g)$
(*c*) $NaCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow Na(s) + HCl(g)$

Sección 5.3

5.5. ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta_f H_{298}^\circ$ es cero para $O(g)$. (*b*) $\Delta_f H_{298}^\circ$ es cero para $O_2(g)$. (*c*) $\Delta_f H_{400}^\circ$ es cero para $O_2(g)$.

5.6. Escriba la reacción de formación de cada uno de los siguientes compuestos a partir de los elementos en sus formas de referencia a temperatura ambiente: (*a*) $CCl_4(l)$; (*b*) $NH_2CH_2COOH(s)$; (*c*) $H(g)$; (*d*) $N_2(g)$.

5.7. ¿Para qué elementos es la forma de referencia a 25 °C: (*a*) un líquido; (*b*) un gas?

Sección 5.4

5.8. Escriba reacciones en equilibrio para la combustión de un mol de cada una de las siguientes sustancias a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. (*a*) $C_4H_{10}(g)$; $C_2H_5OH(l)$.

5.9. ¿Verdadero o falso? (*a*) Cuando la sacarosa se quema en un calorímetro adiabático de volumen constante, $\Delta U = 0$ para el proceso de combustión, en donde el sistema es el contenido del calorímetro. (*b*) La reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ tiene $\Delta H_T^\circ < \Delta U_T^\circ$. (*c*) La reacción $N_2(g) \rightarrow 2N(g)$ es endotérmica. (*d*) Cuando una reacción endotérmica se realiza en un contenedor adiabático, los productos están a una temperatura superior que los reactivos. (*e*) Para el $CH_3OH(l)$, $\Delta_f H_{298}^\circ - \Delta_f U_{298}^\circ$ es igual a $\Delta_c H_{298}^\circ - \Delta_c U_{298}^\circ$ [donde $H_2O(l)$ es el agua formada en la reacción de formación].

5.10. Con los datos del Apéndice, obtenga ΔH_{298}° de las reacciones:

(*a*) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$
(*b*) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$
(*c*) $2HN_3(g) + 2NO(g) \rightarrow H_2O_2(l) + 4N_2(g)$

5.11. (*a*) Use los datos del Apéndice para hallar $\Delta_c H_{298}^\circ$ y $\Delta_c U_{298}^\circ$ de la combustión de la α-D-glucosa(*c*), $C_6H_{12}O_6$, para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. (*b*) 0,7805 g de α-D-glucosa se queman en la bomba calorimétrica adiabática de la Figura 5.4. La bomba está rodeada por 2,500 L de H_2O a 24,030 °C, está hecha de acero y pesa 14,05 kg. Los calores específicos a presión constante del agua y del acero a 24 °C son 4,180 y 0,450 J/(g °C), respectivamente. La densidad del agua a 24 °C es 0,9973 g/cm^3. Suponiendo que la capacidad calorífica de las sustancias químicas en la bomba es despreciable en comparación con la capacidad calorífica de la bomba y del agua circundante, halle la temperatura final del sistema. Desprecie la influencia de la temperatura en c_P, y las variaciones de las funciones termodinámicas que ocurren cuando los reactivos y los productos se llevan de sus estados normales a aquellos presentes en el calorímetro.

5.12. Repita el Problema 5.11*b*, teniendo en cuenta la capacidad calorífica del contenido de la bomba. El volumen interior de la bomba es de 380 cm^3 y se llena inicialmente con $O_2(g)$ a 30 atm de presión.

5.13. Al quemar 0,6018 g de naftaleno, $C_{10}H_8(s)$, en una bomba calorimétrica adiabática, se observa un aumento de

temperatura de 2,035 K y se queman 0,0142 g de alambre de fusible para la ignición de la muestra. En el mismo calorímetro, la combustión de 0,5742 g de ácido benzoico produce un aumento de temperatura de 1,270 K, y se queman 0,0121 g de alambre. ΔU para la combustión del ácido benzoico en las condiciones de la bomba es −26,434 kJ/g, y para la combustión del alambre es −6,28 kJ/g. (*a*) Obtenga la capacidad calorífica media del calorímetro y su contenido. Desprecie la diferencia entre las capacidades caloríficas de las sustancias químicas en los dos experimentos. (*b*) Despreciando las variaciones de las funciones termodinámicas al llevar las especies de sus estados normales a aquellos presentes en el calorímetro, halle $\Delta_c U^\circ$ y $\Delta_c H^\circ$ del naftaleno.

5.14. La reacción $2A(g) + 3B(l) \rightarrow 5C(g) + D(g)$ se lleva a cabo en un calorímetro adiabático. Se añade un exceso de A a 1,450 g de B. El peso molecular de B es 168,1. La reacción se completa hasta el final. La temperatura inicial es 25,000 °C. Después de la reacción, la temperatura es 27,913 °C. Una corriente directa de 12,62 mA (miliamperios) fluyendo a través del calentador del calorímetro durante 812 s lleva la mezcla resultante de 25,000 a 27,913 °C, siendo la caída de potencial a lo largo del calentador de 8,412 V. Despreciando las variaciones de las funciones termodinámicas al pasar los reactivos y productos de sus estados normales a aquellos presentes en el calorímetro, estime ΔU°_{298} y ΔH°_{298} para esta reacción. (Un vatio = un voltio × un amperio = un julio por segundo.)

5.15. Dada la reacción $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, calcule $\Delta H^\circ_{298} - \Delta U^\circ_{298}$: (*a*) despreciando $V^\circ_{m,H_2O(l)}$; (*b*) teniendo en cuenta $V^\circ_{m,H_2O(l)}$.

5.16. La entalpía normal de combustión a 25 °C de la acetona líquida $(CH_3)_2CO$ para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ es −1790 kJ/mol. Halle $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $\Delta_f U^\circ_{298}$ de $(CH_3)_2CO(l)$.

5.17. La entalpía normal de combustión del aminoácido sólido alanina, $NH_2CH(CH_3)COOH$, a $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y $N_2(g)$ a 25 °C es −1623 kJ/mol. Halle $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $\Delta_f U^\circ_{298}$ de la alanina sólida. Use datos del Apéndice.

5.18. Dados los siguientes valores de ΔH°_{298} en kcal/mol, donde *gr* representa grafito,

$$Fe_2O_3(s) + 3C(gr) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO(g) \qquad 117$$

$$FeO(s) + C(gr) \rightarrow Fe(s) + CO(g) \qquad 37$$

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) \qquad -135$$

$$C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad -94$$

obtenga $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $FeO(s)$ y del $Fe_2O_3(s)$.

5.19. Dados los siguientes valores de ΔH°_{298}/(kJ/mol):

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l) \qquad -1170$$

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad -114$$

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(l) + NO(g) \qquad -72$$

calcule ΔH°_{298} para la reacción $NH_3(g) + 2O_2(g) \rightarrow HNO_3(l) + H_2O(l)$ sin usar los datos del Apéndice.

5.20. Aplique $\Delta H^\circ = \Sigma_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ a la Ecuación (1) que precede a (5.11) y use datos de las Ecuaciones (1), (2) y (3) para hallar $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $C_2H_6(g)$.

5.21. (*a*) Un gas obedece la ecuación de estado $P(V_m - b) = RT$, donde b es una constante. Demuestre que, para este gas, $H_{m,id}(T, P) - H_{m,re}(T, P) = -bP$. (*b*) Si $b = 45$ cm^3/mol, calcule $H_{m,id} - H_{m,re}$ a 25 °C y 1 bar.

5.22. Use los datos del Apéndice para hallar la entalpía convencional H°_m de (*a*) $H_2(g)$ a 25 °C; (*b*) $H_2(g)$ a 35 °C; (*c*) $H_2O(l)$ a 25 °C; (*d*) $H_2O(l)$ a 35 °C. Desprecie la dependencia de C_P respecto a la temperatura.

Sección 5.5

5.23. ¿Verdadero o falso? (*a*) La velocidad de variación de ΔH° con respecto a la temperatura es igual a ΔC°_P. (*b*) La velocidad de variación de ΔH° con respecto a la presión es cero. (*c*) Para una reacción en la que sólo intervienen gases ideales, ΔC°_P es independiente de la temperatura. (*d*) $\int_{T_1}^{T_2} T\,dT = \frac{1}{2}(T_2 - T_1)^2$.

5.24. Utilice los datos del Apéndice y la aproximación de despreciar la dependencia de $C^\circ_{P,m}$ con la temperatura para calcular de forma aproximada ΔH°_{370} para las reacciones del Problema 5.10.

5.25. Calcule $\Delta_f H^\circ_{1000}$ del $HCl(g)$ a partir de datos del Apéndice y las siguientes expresiones de $C^\circ_{P,m}$/[J/(mol K)], válidas de 298 a 1500 K

$$27{,}14 + 0{,}009274(T/\text{K}) - 1{,}381(10^{-5}\,T^2/\text{K}^2) + 7{,}645(10^{-9}\,T^3/\text{K}^3)$$

$$26{,}93 + 0{,}03384(T/\text{K}) - 3{,}896(10^{-5}\,T^2/\text{K}^2) + 15{,}47(10^{-9}\,T^3/\text{K}^3)$$

$$30{,}67 - 0{,}007201(T/\text{K}) - 1{,}246(10^{-5}\,T^2/\text{K}^2) - 3{,}898(10^{-9}\,T^3/\text{K}^3)$$

para $H_2(g)$, $Cl_2(g)$ y $HCl(g)$, en este orden.

Sección 5.6

5.26. Construya una hoja de cálculo y compruebe el ajuste de la C_P del CO dado en la Sección 5.6.

5.27. Los valores de $C^\circ_{P,m}$/(J/mol K) para el $O_2(g)$ a los valores de T/K de 298,15, 400, 500, ..., 1500 son 29,376, 30,106, 31,091, 32,090, 32,981, 33,733, 34,355, 34,870, 35,300, 35,667, 35,988, 36,277 y 36,544. Utilice una hoja de cálculo para ajustar un polinomio de orden 3 [Ec. (5.20)] a estos datos.

5.28. En lugar de insertar una línea de tendencia, otro procedimiento de Excel para ajustar una función cúbica a los datos de C_P es el siguiente. Introduzca los datos de C_P en las

celdas de la A3 a la A15; introduzca los valores de T en B3 a B15; introduzca los valores de T^2 en C3 a C15 introduciendo la fórmula `=B3^2` en C3 y copiando y pegando esta fórmula en C4 a C15; introduzca los valores de T^3 en D3 a D15. En el menú Herramientas, elija Análisis de Datos. (Si el Análisis de Datos no está visible en el menú Herramientas, busque en el Paquete de Herramientas de Análisis e introduzca OK.) En la ventana de Análisis de Datos elija Regresión y pinche OK. En el Intervalo de Entrada de Y introduzca `A3:A15` (la columna indica un intervalo); en el Intervalo de Entrada de X introduzca `B3:D15`; pinche en la ventana Residuales, la ventana de Gráfica de Ajuste Lineal y la Gráfica de Residuales; luego pinche OK. En una nueva hoja de cálculo, se obtendrán los datos de salida que incluyen los coeficientes deseados en una columna con la etiqueta Coeficientes. Los valores calculados de C_p y sus errores (los **residuales**) también se incluirán. (También puedes ir de una hoja en un libro de trabajo a otra pinchando en la tecla de tabulación hasta la hoja deseada en la parte de debajo de la pantalla.) Realice este procedimiento para los datos de C_p del CO y verifique que se obtiene el mismo resultado que en la Sección 5.5. El procedimiento de regresión permite encontrar los coeficientes $A, B, C, D, \ldots$ en el ajuste $g(x) = A + Bf_1(x) + Cf_2(x) + Df_3(x) + \cdots$, donde $f_1, f_2, f_3, \ldots$ son funciones que no contienen constantes desconocidas. En este ejemplo, las f son T, T^2 y T^3.

5.29. Otra forma además de la (5.20) utilizada para ajustar los datos de C_p es $A + BT + CT^2 + D/T^2$. Utilice el método de regresiones del Problema 5.28 para encontrar los coeficientes A, B, C y D que ajustan los datos del CO. Necesitará una columna que contenga los valores de $1/T^2$. Utilice la hoja de cálculo para calcular la suma de los cuadrados de los residuos para este ajuste y compare con el ajuste dado por (5.20). Con la fórmula de Excel `=SUM(K3:K15)` en una celda, pondrá la suma de los números de las celdas K3 a K15 en dicha celda.

Sección 5.7

5.30. ¿Verdadero o falso? Para la combustión de la glucosa, ΔS_f° es igual a $\Delta H_f^\circ/T$.

5.31. Para el sólido 1,2,3-trimetilbenceno, $C_{P,\mathrm{m}}^\circ = 0{,}62$ J mol^{-1} K^{-1} a 10,0 K. Encuentre S_m° a 10,0 K para dicha sustancia. Encuentre $C_{P,\mathrm{m}}^\circ$ y S_m° a 6,0 K para dicha sustancia.

5.32. La sustancia Y funde a 200 K y 1 atm con $\Delta_{\mathrm{fus}}H_\mathrm{m} = 1450$ J/mol. En el estado sólido de Y, $C_{P,\mathrm{m}}^\circ = cT^3 + dT^4$ para 10 K $\leq T \leq$ 20 K y $C_{P,\mathrm{m}}^\circ = e + fT + gT^2 + hT^3$ para 20 K $\leq T \leq$ 200 K. Para el líquido Y, $C_{P,\mathrm{m}}^\circ = i + jT + kT^2 + lT^3$ para 200 K $\leq T \leq$ 300 K. (*a*) Exprese $S_{\mathrm{m},300}^\circ$ del Y líquido en términos de las constantes $c, d, e, \ldots, l$. (*b*) Exprese $H_{\mathrm{m},300}^\circ - H_{\mathrm{m},0}^\circ$ del Y líquido en términos de estas constantes. Desprecie la diferencia entre las propiedades de sólidos y líquidos a 1 bar y 1 atm.

5.33. La integral definida $\int_a^b f(x)\,dx$ puede estimarse como sigue: se divide el intervalo de a a b en n subintervalos de anchura w. Sea $f(a) = f_0$, $f(a + w) = f_1$, $f(a + 2w) = f_2$, $\ldots$, $f(a + nw) = f(b) = f_n$. La *regla del trapecio* es

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx w(\tfrac{1}{2}f_0 + f_1 + f_2 + \cdots + f_{n-1} + \tfrac{1}{2}f_n)$$

La *regla de Simpson* (más exacta) requiere que n sea par y consiste en la aproximación

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx \tfrac{1}{3}w(f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + \cdots + 2f_{n-2} + 4f_{n-1} + f_n)$$

(*a*) Obtenga la regla del trapecio de la siguiente forma: una los puntos $f_0, f_1, f_2, \ldots, f_n$ sobre la curva $f(x)$ mediante segmentos de línea recta; luego estime el área bajo la curva como la suma de las áreas bajo los segmentos. Un *trapezoide* es un cuadrilátero con dos lados paralelos; su área es igual a $\frac{1}{2}(c + d)s$, donde c y d son las longitudes de los lados paralelos y s es la distancia perpendicular entre ellos. (*b*) Estime $\int_1^2 x^{-1}\,dx$ mediante la regla del trapecio con $n = 10$ y con $n = 20$; luego use la regla de Simpson con $n = 10$. Compare los resultados con el valor exacto.

5.34. En la siguiente lista se recogen los valores de $C_{P,\mathrm{m}}$ a 1 atm para el SO_2; el primer número de cada par es T/K y el segundo (en negrita) es $C_{P,\mathrm{m}}$ en cal/(mol K); [datos tomados principalmente de Giauque y Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938)]: *Sólido*: 15, **0,83**; 20, **1,66**; 25, **2,74**; 30, **3,79**; 35, **4,85**; 40, **5,78**; 45, **6,61**; 50, **7,36**; 55, **8,02**; 60, **8,62**; 70, **9,57**; 80, **10,32**; 90, **10,93**; 100, **11,49**; 110, **11,97**; 120, **12,40**; 130, **12,83**; 140, **13,31**; 150, **13,82**; 160, **14,33**; 170, **14,85**; 180, **15,42**; 190, **16,02**; 197,64, **16,50**. *Líquido*: 197,64, **20,98**; 200, **20,97**; 220, **20,86**; 240, **20,76**; 260, **20,66**; 263,1, **20,64**. *Gas*: 263,1, **9,65**; 280, **9,71**; 298,15, **9,80**. (*a*) Use la regla del trapecio (Prob. 5.33) para evaluar la contribución a S_m de la integral $\int (C_p/T)\,dT$ de 15 K al punto de fusión 197,6 K; aplique la regla por separado a los intervalos de 15 a 60 K, de 60 a 190 K y de 190 a 197,6 K. (*b*) Repita (*a*) empleando la regla de Simpson de 15 a 55 K y de 60 a 180 K y la regla del trapecio para el resto. (*c*) Use la regla del trapecio para evaluar $\int (C_p/T)\,dT$ del líquido entre el punto de congelación y el punto de ebullición 263,1 K; repita la operación para el gas entre 263,1 y 298,15 K.

5.35. (Este problema es sólo para masoquistas.) Use los datos del Problema 5.34 para evaluar gráficamente $\int (C_p/T)\,dT$ para el SO_2 sólido desde 15 K al punto de fusión. Se puede integrar gráficamente contando el número de cuadrados bajo la curva (estimando el número de cuadrados que sólo están parcialmente bajo la curva) o cortando el área, y comparando su peso con el de un número de cuadrados conocido.

5.36. Suponga que en lugar del convenio (5.22) hubiéramos considerado $S_{\mathrm{m},0}^\circ$ del grafito, $H_2(s)$ y $O_2(s)$ como a, b y c, respectivamente, donde a, b y c son ciertas constantes. (*a*) ¿Cómo variaría $S_{\mathrm{m},298}^\circ$, con respecto a los valores recogidos en el Apéndice, para el grafito, $H_2(g)$, $O_2(g)$, $CH_4(g)$,

$H_2O(l)$ y $CO_2(g)$? (*b*) ¿Cómo variaría el ΔS°_{298} de la reacción $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ con respecto al valor obtenido a partir de los datos del Apéndice?

5.37. Con la ayuda del Apéndice, los datos anteriores a la Ecuación (4.54) y ciertas aproximaciones, calcule la entropía convencional S_m del $H_2O(l)$ a: (*a*) 298,15 K y 1 bar; (*b*) 348,15 K y 1 bar; (*c*) 298,15 K y 100 bar; (*d*) 348,15 K y 100 bar.

5.38. Halle ΔS°_{298} de las reacciones del Problema 5.10 con los datos tomados del Apéndice.

5.39. Calcule ΔS°_{370} para las reacciones del Problema 5.10; desprecie la variación de ΔC°_P con la temperatura.

5.40. Deduzca la Ecuación (5.37) para $\Delta S^\circ_{T_2} - \Delta S^\circ_{T_1}$.

5.41. (*a*) Use los datos de $S^\circ_{m,298}$ del Apéndice y la expresión de $\Delta C^\circ_P(T)$ del Ejemplo 5.6 de la Sección 5.5 para calcular ΔS°_{1000} para la reacción $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$. (*b*) Repita los cálculos usando $C^\circ_{P,m,298}$ y suponiendo que ΔC°_P es independiente de T.

5.42. Para gases a presiones razonablemente bajas, una buena ecuación de estado es la ecuación truncada del virial (Sec. 8.2), $PV_m/RT = 1 + f(T)P$, donde $f(T)$ es una función de T que depende del gas en cuestión. Demuestre que para esta ecuación de estado

$$S_{m,id}(T, P) - S_{m,rc}(T, P) = RP[f(T) + Tf'(T)]$$

Sección 5.8

5.43. Para la urea, $CO(NH_2)_2(c)$, $\Delta_f H^\circ_{298} = -333{,}51$ kJ/mol y $S^\circ_{m,298} = 104{,}60$ J/(mol K). Con la ayuda de los datos del Apéndice, halle su $\Delta_f G^\circ_{298}$.

5.44. Calcule ΔG°_{298} de las reacciones del Problema 5.10 usando: (*a*) los resultados de los Problemas 5.10 y 5.38; (*b*) los datos de $\Delta_f G^\circ_{298}$ del Apéndice.

5.45. Halle ΔG°_{370} de las reacciones del Problema 5.10 usando los resultados de los Problemas 5.24 y 5.39.

5.46. Use los datos del Apéndice para obtener la energía libre convencional $G^\circ_{m,298}$ para (*a*) $O_2(g)$; (*b*) $H_2O(l)$.

Sección 5.9

5.47. Consulte alguna de las referencias citadas al final de la Sección 5.9 para obtener datos de $\Delta_f G^\circ$ a 1000 K y calcular ΔG°_{1000} de la reacción $2CH_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$.

5.48. Algunos valores de $(H^\circ_{m,2000} - H^\circ_{m,298})/$(kJ/mol) son 52,93 para $H_2(g)$, 56,14 para $N_2(g)$ y 98,18 para $NH_3(g)$. Use estos datos y otros tomados del Apéndice para calcular ΔH°_{2000} de la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$.

5.49. A $T = 2000$ K, algunos valores de $-(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T$ en J/(mol K) son 161,94 para el $H_2(g)$, 223,74 para el $N_2(g)$ y 242,08 para el $NH_3(g)$. Use estos datos y otros tomados del Apéndice para calcular $\Delta_f G^\circ_{2000}$ del $NH_3(g)$.

5.50. Verifique la Ecuación (5.43) para ΔG°_T.

5.51. (*a*) Si ΔG^{bar}_T y ΔG^{atm}_T son los valores de ΔG°_T basados en las presiones normales 1 bar y 1 atm, respectivamente, utilice la Ecuación (5.41) para demostrar que

$$\Delta G^{bar}_T - \Delta G^{atm}_T = -T[0{,}1094 \text{ J/(mol K)}]\, \Delta n_g/\text{mol}$$

donde Δn_g/mol es el incremento del número de moles de gas en la reacción. (*b*) Calcule esta diferencia para $\Delta_f G^\circ_{298}$ del agua líquida.

Sección 5.10

5.52. (*a*) Use las energías de enlace dadas en la Sección 20.1 para estimar ΔH°_{298} en la reacción $CH_3CH_2OH(g) \rightarrow$ $\rightarrow CH_3OCH_3(g)$. Compare el resultado con el verdadero valor, 51 kJ/mol. (*b*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de enlace. (*c*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de grupo.

5.53. (*a*) Use datos del Apéndice y energías de enlace de la Sección 20.1 para estimar $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $CH_3OCH_2CH_3(g)$. (*b*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de enlace. (*c*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de grupo.

5.54. Consulte la bibliografía sobre el metodo Benson-Buss (Sec. 5.10) y estime $S^\circ_{m,298}$ del $COF_2(g)$; asegúrese de incluir las correcciones debidas a la simetría. Compare el resultado con el valor correcto del Apéndice.

5.55. La presión de vapor del agua líquida a 25 °C es 23,8 torr, y su entalpía molar de vaporización a 25 °C y 23,8 torr es 10,5 kcal/mol. Suponga que el vapor se comporta idealmente, desprecie el efecto de la presión en H y S del líquido, y calcule ΔH°_{298}, ΔS°_{298} y ΔG°_{298} de la vaporización del agua; utilice sólo los datos de este problema. Compare los resultados con los valores del Apéndice.

5.56. La presión de vapor del $CH_3OH(l)$ a 25 °C es 125 torr, ΔH_m de vaporización es 37,9 kJ/mol, $\Delta_f H°$ es −238,7 kJ/mol y S°_m es 126,8 J/(mol K). Mediante aproximaciones razonables, calcule $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $S^\circ_{m,298}$ del $CH_3OH(g)$.

5.57. Sean D_{CC} y D_{CH} las energías de los enlaces C—C y C—H y b_{CC} y b_{CH} los valores de aditividad de enlace para $\Delta_f H^\circ_{298}$ de estos enlaces. (*a*) Exprese $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $C_nH_{2n+2}(g)$ en función de b_{CC} y b_{CH}. (*b*) Exprese $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $C_nH_{2n+2}(g)$ en función de D_{CC}, D_{CH}, $\Delta_f H^\circ_{298}$ [H(*g*)] y $\Delta_f H^\circ_{298}$ [C(*g*)]. (*c*) Iguale las expresiones obtenidas en (*a*) y (*b*) y luego haga $n = 1$ y $n = 2$ para demostrar que $b_{CC} = -D_{CC} + 0{,}5\ \Delta_f H^\circ_{298}$ [C(*g*)] y $b_{CH} = -D_{CH} + \Delta_f H^\circ_{298}$ [H(*g*)] + 0,25 $\Delta_f H^\circ_{298}$ [C(*g*)]. Sustituya estas dos ecuaciones por b_{CC} y b_{CH} en la ecuación encontrada al igualar las expresiones en (*a*) y (*b*) y verifique que se cumple esta ecuación.

General

5.58. ¿Cuáles son las unidades SI de (*a*) la presión; (*b*) la entalpía; (*c*) la entropía molar; (*d*) la energía de Gibbs; (*e*) el volumen molar; (*f*) la temperatura?

5.59. Pruebe que si ΔH° de una reacción es independiente de T, también lo es ΔS°. [*Sugerencia*: Utilice la Ecuación (5.18).]

5.60. (*a*) Demuestre que para cualquier sustancia $\lim_{T \to 0} a = 0$. (*Sugerencia*: Use una de las relaciones de Maxwell.) (*b*) Verifique que α para un gas ideal no obedece el resultado obtenido en (*a*). Por lo tanto, los gases ideales (clásicos) no obedecen la tercera ley (como se indicó en la Sección 5.7).

5.61. Sin consultar las tablas, determine si las siguientes cantidades deben ser cero. (*Nota*: S es la entropía convencional.) (*a*) $\Delta_f H^\circ_{298}(N_2O_5, g)$; (*b*) $\Delta_f H^\circ_{298}(Cl, g)$; (*c*) $\Delta_f H^\circ_{298}(Cl_2, g)$; (*d*) $S^\circ_{m,298}(Cl_2, g)$; (*e*) $S^\circ_{m,0}(N_2O_5, c)$; (*f*) $\Delta_f S^\circ_{350}(N_2, g)$; (*g*) $\Delta_f H^\circ_{400}(N_2, g)$; (*h*) $C^\circ_{P,m,0}(NaCl, c)$; (*i*) $C^\circ_{P,m,298}(O_2, g)$.

5.62. La *temperatura de llama adiabática* es la temperatura que se alcanzaría en una llama si no se calentaran los alrededores durante la combustión, empleándose ΔU de la reacción enteramente en elevar la temperatura de los productos de reacción y en realizar trabajo de expansión. Para estimar esta temperatura, use el esquema de la Figura 5.4*b* con las siguientes modificaciones. Como la combustión es a P constante y se supone adiabática, tenemos $\Delta H = q_P = 0$, de forma que en la etapa (*a*) $\Delta H = 0$ en vez de $\Delta U = 0$. De igual modo, reemplazaremos ΔU por ΔH en las etapas (*b*) y (*c*). Para realizar la combustión en aire, el calorímetro K se llena con 3,76 moles de $N_2(g)$ por cada mol de $O_2(g)$. Estime la temperatura de llama adiabática de la combustión del metano, $CH_4(g)$, en aire inicialmente a 25 °C, suponiendo que O_2 y CH_4 están presentes en cantidades estequiométricas. Utilice datos del Apéndice. Observe que la etapa (*b*) implica la vaporización del agua. Un cálculo riguroso de ΔH_b requiere integrar C_P de los productos. En vez de esto, suponga que es posible usar un valor de C_P promediado para los productos en el intervalo de temperaturas implicadas, que se obtiene combinando los siguientes valores de $C^\circ_{P,m}$ a 1000 K [en J/(mol K)]: 32,7 para el $N_2(g)$, 41,2 para el $H_2O(g)$, 54,3 para el $CO_2(g)$.

5.63. Sin consultar tablas, indique qué sustancia en cada uno de los siguientes pares tiene el mayor valor de $S^\circ_{m,298}$: (*a*) $C_2H_6(g)$ o n-$C_4H_{10}(g)$; (*b*) $H_2O(l)$ o $H_2O(g)$; (*c*) $H(g)$ o $H_2(g)$; (*d*) $C_{10}H_8(s)$ o $C_{10}H_8(g)$.

5.64. Sin consultar tablas termodinámicas, prediga el signo de ΔS°_{298} y ΔH°_{298} en las siguientes reacciones. Puede usar la Tabla 20.1. (*a*) $(C_2H_5)_2O(l) \rightarrow (C_2H_5)_2O(g)$; (*b*) $Cl_2(g) \rightarrow$ $\rightarrow 2Cl(g)$; (*c*) $C_{10}H_8(g) \rightarrow C_{10}H_8(s)$; (*d*) combustión de $(COOH)_2(s)$ a $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$; (*e*) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_6(g)$.

5.65. La central eléctrica de carbón Paradise (Tennessee) (sin duda la mayor del mundo) produce 1000 MW de electricidad con una eficiencia térmica total del 39 %. Se define la eficiencia térmica total como el trabajo producido dividido por el valor absoluto del calor de combustión del combustible. [Como únicamente del 85 al 90 % del calor de combustión se transfiere al vapor, la eficiencia térmica total difiere de la eficiencia definida por la Ecuación (3.1).] La entalpía de combustión típica del carbón es −10000 unidades térmicas británicas (Btu) por libra (1 Btu = 1055 J). ¿Cúantas libras de carbón quema la central Paradise en (*a*) un minuto; (*b*) un día; (*c*) un año?

5.66. ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta H = 0$ para una reacción exotérmica en un sistema cerrado con trabajo P-V solamente bajo condiciones isobáricas y adiabáticas. (*b*) Una sustancia en su estado termodinámico normal debe estar a 25 °C. (*c*) Se considera que G para un elemento en su forma estable y en su estado normal a 25 °C es cero. (*d*) Si ocurre una reacción exotérmica en un sistema aislado, ΔT del sistema debe ser positivo. (*e*) Si ocurre una reacción exotérmica en condiciones isotermas, q del sistema debe ser negativo.

5.67. ¿Qué medidas experimentales se necesitan para determinar $\Delta_f H^\circ_{298}$, $S^\circ_{m,298}$ y $\Delta_f H^\circ_{298}$ de un hidrocarburo líquido recientemente sintetizado?

5.68. Utilice los datos del Apéndice para $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $S^\circ_{m,298}$ para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$ del $C_2H_5OH(l)$. Compare el resultado con el valor recogido en el Apéndice.

CAPÍTULO

6

EQUILIBRIO QUÍMICO EN MEZCLAS DE GASES IDEALES

La segunda ley de la termodinámica nos llevó a concluir que la entropía de un sistema y sus alrededores es máxima en el equilibrio. A partir de esta condición de entropía máxima, encontramos que la condición para que una reacción esté en equilibrio en un sistema cerrado es $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ [Ec. (4.98)], siendo los ν_i los coeficientes estequiométricos de la reacción y los μ_i los potenciales químicos de las especies en la reacción. La Sección 6.2 aplica esta condición de equilibrio a una reacción en una mezcla de gases ideales, y demuestra que para la reacción entre gases ideales $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, las presiones parciales de los gases en equilibrio deben ser tales que la cantidad $(P_C/P^\circ)^c(P_D/P^\circ)^d/(P_A/P^\circ)^a(P_B/P^\circ)^b$ (donde $P^\circ \equiv 1$ bar) es igual a la constante de equilibrio de la reacción, y esta constante de equilibrio se puede calcular a partir de ΔG° de la reacción. (Aprendimos en el Capítulo 5 cómo utilizar las tablas termodinámicas para determinar ΔG° a partir de datos de $\Delta_f G^\circ$.) La Sección 6.3 muestra cómo cambia con la temperatura la constante de equilibrio entre gases ideales. Las Secciones 6.4 y 6.5 muestran cómo calcular la composición en el equilibrio para una mezcla de reacción formada por gases ideales a partir de la constante de equilibrio y de la composición inicial. La Sección 6.6 analiza los desplazamientos del equilibrio entre gases ideales.

El Capítulo 6 nos proporciona la capacidad de calcular la composición en el equilibrio de una reacción entre gases ideales a partir de la composición inicial, la temperatura, la presión y los datos de $\Delta_f G^\circ$.

Para aplicar la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ a una reacción entre gases ideales, necesitamos relacionar el potencial químico μ_i de un componente en una mezcla de gases ideales con propiedades observables. Esto se hace en la Sección 6.1.

El Capítulo 6 trata únicamente el equilibrio entre gases ideales. El equilibrio en reacciones con gases no ideales y en disoluciones líquidas se estudia en el Capítulo 11.

En un sistema concreto en el que tienen lugar reacciones químicas, el equilibrio químico puede existir o no existir. Cuando el sistema reactivo no se encuentra en equilibrio, necesitamos utilizar la cinética química (Cap. 17) para determi-

nar la composición (que cambia a lo largo del tiempo). En las reacciones en fase gaseosa, el equilibrio químico se alcanza con frecuencia cuando la temperatura es alta (con lo que las velocidades de reacción son elevadas) o si la reacción está catalizada. Por ejemplo, las reacciones en los cohetes tienen lugar a temperaturas altas, y en los cálculos de propulsión se suele suponer que se alcanza el equilibrio químico. (Recuerde las tablas NIST-JANAF de datos termodinámicos mencionadas en la Sección 5.9. JANAF son las siglas de «Joint Army-Navy-Air Force» = Fuerza conjunta Ejército-Armada-Fuerza Aérea; estas tablas surgieron para proporcionar datos termodinámicos a los cálculos de propulsión de cohetes.) Las reacciones industriales en fase gaseosa que se llevan a cabo a temperaturas altas en presencia de catalizadores en fase sólida incluyen la síntesis de NH_3 a partir de N_2 y H_2, la conversión de SO_2 a SO_3 para su uso en la preparación de H_2SO_4, y la síntesis de CH_3OH a partir de CO y H_2. Los equilibrios que involucran especies como H, H^+, e^-, H^-, H_2, He, He^+ y He^{2+} determinan la composición en la superficie del sol (la fotosfera), que se encuentra a 5800 K y aproximadamente 1 atm.

Incluso si no se alcanza el equilibrio, el conocimiento de la constante de equilibrio es importante, ya que nos permite determinar el rendimiento máximo posible en la obtención de un producto deseado en unas condiciones dadas.

En soluciones acuosas, las reacciones que involucran especies iónicas suelen ser rápidas, y se suele suponer la condición de equilibrio; recuerde los cálculos de equilibrios ácido-base y de formación de complejos que se estudiaron en cursos de química general y química analítica. El análisis del equilibrio es importante en estudios medioambientales de sistemas hídricos, como los lagos, y en el estudio de la polución atmosférica. La Figura 6.5 muestra la formación de cantidades significativas de NO en aire calentado en equilibrio, y la formación de NO en los motores de los automóviles y en las emisiones contaminantes de las plantas térmicas que queman carbón y aceite. (La Figura 6.5 no se puede aplicar de forma cuantitativa a los motores de automóvil porque la combustión del combustible elimina el oxígeno del aire y porque no existe tiempo suficiente como para alcanzar el equilibrio, por lo que hay que analizar cinéticamente la formación del NO. La constante de equilibrio determina la cantidad máxima de NO que puede formarse.)

6.1 POTENCIALES QUÍMICOS EN UNA MEZCLA DE GASES IDEALES

Antes de ocuparnos de μ_i para un componente de una mezcla de gases ideales, vamos a deducir una expresión para μ de un gas ideal puro.

Potencial químico de un gas ideal puro. El potencial químico es una propiedad intensiva, por lo que μ para un gas puro depende exclusivamente de T y P. Como el equilibrio químico suele estudiarse en sistemas a temperatura constante, en los que varían las cantidades y las presiones parciales de los gases reaccionantes, lo que más nos interesa es la variación de μ con la presión. La ecuación de Gibbs que da dG para una cantidad fija de sustancia es $dG = -S\,dT + V\,dP$ [Ec. (4.36)], y dividiendo por el número de moles del gas ideal puro queda $dG_m = d\mu = -S_m\,dT + V_m\,dP$, ya que el potencial químico μ de una sustancia pura es igual a G_m [Ec. (4.86)]. A T constante, esta ecuación pasa a ser

$$d\mu = V_m\,dP = (RT/P)\,dP \qquad T \text{ constante, gas ideal puro}$$

Si el gas sufre una transformación isoterma desde un estado con presión P_1 a otro con presión P_2, se obtiene, integrando la ecuación anterior,

$$\int_1^2 d\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P}\, dP$$

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = RT \ln (P_2/P_1) \qquad \text{gas ideal puro} \qquad (6.1)$$

Sea P_1 la presión estándar $P^\circ \equiv 1$ bar. Entonces, $\mu(T, P_1)$ es igual a $\mu^\circ(T)$, el potencial químico del estado estándar del gas a la temperatura T, y (6.1) pasa a ser $\mu(T, P_2) = \mu^\circ(T) + RT \ln (P_2/P^\circ)$. El subíndice 2 no es necesario, por lo que el potencial químico $\mu(T, P)$ de un gas ideal puro a T y P es

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln (P/P^\circ) \qquad \text{gas ideal puro, } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \qquad (6.2)$$

En la Figura 6.1 se representa $\mu - \mu^\circ$ frente a P a T constante para un gas ideal puro. En un gas ideal puro, $\mu = G_m = H_m - TS_m$, y H_m es independiente de la presión [Ec. (2.70)], por lo que la dependencia de μ con la presión en la Figura 6.1 se debe a la variación de S_m con P. En el límite de presión cero, y por lo tanto volumen infinito, la entropía de un gas ideal se hace infinita, por lo que μ tiende a $-\infty$.

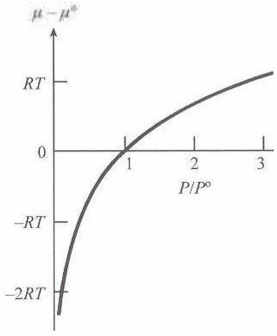
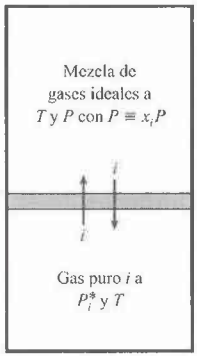


FIGURA 6.1
Variación del potencial químico μ de un gas puro con la presión a temperatura constante. μ° es el potencial químico del estado estándar, correspondiente a $P = P^\circ = 1$ bar.

Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales. Para determinar los potenciales químicos en una mezcla de gases ideales, vamos a dar una definición más completa de mezcla de gases ideales de lo que hemos visto hasta ahora. Una **mezcla de gases ideales** es una mezcla de gases que presenta las siguientes propiedades: (1) Obedece la ecuación de estado $PV = n_{tot}RT$ [Ec. (1.22)] a todas las temperaturas, presiones y composiciones, siendo n_{tot} el número total de moles de gas. (2) Si la muestra se encuentra separada del gas puro i (siendo i cualquiera de los componentes de la mezcla) por una membrana rígida, diatérmica y permeable sólo al gas i (Fig. 6.2), entonces en el equilibrio la presión parcial $P_i \equiv x_i P$ [Ec. (1.23)] del gas i en la mezcla es igual a la presión del sistema constituido por el gas puro i.

Esta definición tiene sentido desde un punto de vista molecular. Como no existen interacciones moleculares ni en los gases ideales puros ni en una mezcla de gases ideales, cabe esperar que la mezcla obedezca la misma ecuación de estado que cada uno de los gases puros, por lo que se cumple la condición (1). Si dos muestras de gas ideal puro i a la misma T estuvieran separadas por una membrana permeable a i, se alcanzaría el equilibrio (velocidades de paso de i a través de la membrana iguales desde cada lado) con presiones iguales de i a cada lado. Como no existen interacciones intermoleculares, la presencia de otros gases en uno de los lados de la membrana no afecta a la velocidad neta de paso de i a través de la membrana, y se cumple la condición (2).



En el equilibrio, $P_i^* = P_i$

FIGURA 6.2
Una mezcla de gases ideales separada del gas puro i por una membrana permeable a i únicamente.

El **estado estándar** del componente i de una mezcla de gases ideales a la temperatura T se define como el gas ideal i puro a la temperatura T y a la presión $P^\circ \equiv 1$ bar.

En la Figura 6.2, sea μ_i el potencial químico del gas i en la mezcla, y sea μ_i^* el potencial químico del gas puro en equilibrio con la mezcla a través de la membrana. (Utilizaremos con frecuencia un asterisco para distinguir las propiedades termodinámicas de una sustancia pura de aquellas de un componente en una mezcla.) La condición de equilibrio de fases entre la mezcla y el componente i puro es

$\mu_i = \mu_i^*$ (Sec. 4.8). La mezcla se encuentra a temperatura T y presión P, y tiene fracciones molares $x_1, x_2, ..., x_i, ...$ El gas puro i se encuentra a la temperatura T y a la presión P_i^*. Ahora bien, por la condición (2) de la definición de una mezcla de gases ideales, P_i^* en el equilibrio es igual a la presión parcial $P_i \equiv x_i P$ de i en la mezcla. Por lo tanto, la condición de equilibrio de fases $\mu_i = \mu_i^*$ pasa a ser

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, ...) = \mu_i^*(T, x_i P) = \mu_i^*(T, P_i) \qquad \text{mezcla de gases ideales} \quad (6.3)$$

La Ecuación (6.3) establece que el potencial químico μ_i del componente i en una mezcla de gases ideales a T y P es igual al potencial químico μ_i^* del gas puro i a T y P_i (su presión parcial en la mezcla). Este resultado es lógico; al no existir fuerzas intermoleculares, la presencia de otros gases en la mezcla no tiene ningún efecto en μ_i.

A partir de la Ecuación (6.2), el potencial químico de un gas puro i a la presión P_i es $\mu_i^*(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ)$, y la Ecuación (6.3) se convierte en

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ) \qquad \text{mezcla de gases ideales, } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad \mathbf{(6.4)^*}$$

La Ecuación (6.4) es la ecuación termodinámica fundamental para una mezcla de gases ideales. En (6.4), μ_i es el potencial químico del componente i en la mezcla de gases ideales, P_i es la presión parcial del gas i en la mezcla, y $\mu_i^\circ(T)$ $[= G_{m,i}^\circ(T)]$ es el potencial químico del gas ideal i puro a la presión estándar de 1 bar y a la misma temperatura T de la mezcla. Como se definió el estado estándar de un componente en una mezcla de gases ideales como el gas ideal i puro a 1 bar y T, μ_i° es el potencial químico del estado estándar de i en la mezcla. μ_i° depende sólo de T, porque la presión se mantiene constante en 1 bar para el estado estándar.

La Ecuación (6.4) demuestra que la gráfica de la Figura 6.1 se puede aplicar también a un componente de una mezcla de gases ideales si μ y μ° son reemplazados por μ_i y μ_i°, y si P se sustituye por P_i.

Se puede utilizar la Ecuación (6.4) para deducir las propiedades termodinámicas de una mezcla de gases ideales. El resultado (Prob. 9.20) es que *cada una de las magnitudes U, H, S, G y C_p de una mezcla de gases ideales es la suma de las funciones termodinámicas correspondientes a los gases puros calculados de forma que cada gas puro ocupe un volumen igual al volumen de la mezcla, a una presión igual a su presión parcial en la mezcla, y a una temperatura igual a su temperatura en la mezcla.* Desde el punto de vista molecular, este resultado refleja el hecho de que cada gas no presenta interacciones con los demás gases de la mezcla.

6.2 EQUILIBRIO QUÍMICO ENTRE GASES IDEALES

La condición de equilibrio para la reacción $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$ (donde ν_i representa el coeficiente estequiométrico de la especie A_i) es $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ [Ec. (4.98)]. A continuación vamos a concretar el caso en el que todos los reactivos y productos son gases ideales.

Para la reacción entre gases ideales

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$$

la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ es

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$
$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

Cada uno de los potenciales químicos en una mezcla de gases ideales viene dado por la Ecuación (6.4) como $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$, que sustituido en la condición de equilibrio conduce a

$$c\mu_C^\circ + cRT \ln (P_C/P^\circ) + d\mu_D^\circ + dRT \ln (P_D/P^\circ) - $$
$$- a\mu_A^\circ - aRT \ln (P_A/P^\circ) - b\mu_B^\circ - bRT \ln (P_B/P^\circ) = 0$$
$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ =$$
$$= -RT [c \ln (P_C/P^\circ) + d \ln (P_D/P^\circ) - a \ln (P_A/P^\circ) - b \ln (P_B/P^\circ)] \quad (6.5)$$

Como $\mu = G_m$ para una sustancia pura, la parte izquierda de (6.5) representa la variación de energía libre de Gibbs estándar ΔG_T° para la reacción [Ec. (5.38)]

$$\Delta G_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ (T) = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$$

La condición de equilibrio (6.5) se transforma en

$$\Delta G^\circ = -RT [\ln (P_C/P^\circ)^c + \ln (P_D/P^\circ)^d - \ln (P_A/P^\circ)^a - \ln (P_B/P^\circ)^b]$$
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(P_{C,eq}/P^\circ)^c (P_{D,eq}/P^\circ)^d}{(P_{A,eq}/P^\circ)^a (P_{B,eq}/P^\circ)^b} \quad (6.6)$$

donde se han utilizado las igualdades $a \ln x = \ln x^a$, $\ln x + \ln y = \ln xy$, $\ln x - \ln y = \ln (x/y)$, y donde los subíndices «eq» resaltan el hecho de que las presiones parciales utilizadas son las de equilibrio. Definiendo la constante de equilibrio estándar K_P° para la reacción entre gases ideales $aA + bB \rightarrow cC + dD$ como

$$K_P^\circ \equiv \frac{(P_{C,eq}/P^\circ)^c (P_{D,eq}/P^\circ)^d}{(P_{A,eq}/P^\circ)^a (P_{B,eq}/P^\circ)^b}, \qquad P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (6.7)$$

tenemos, a partir de la Ecuación (6.6),

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$$

A continuación vamos a repetir la deducción para la reacción general entre gases ideales $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i A_i$. Sustituyendo la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$, válida para un componente en una mezcla de gases ideales, en la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ se obtiene

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^\circ + RT \ln (P_{i,eq}/P^\circ)] = 0$$
$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ (T) + RT \sum_i \nu_i \ln (P_{i,eq}/P^\circ) = 0 \quad (6.8)$$

donde se han utilizado las igualdades entre sumatorios $\Sigma_i(a_i + b_i) = \Sigma_i a_i + \Sigma_i b_i$ y $\Sigma_i ca_i = c\,\Sigma_i a_i$ [Ec. (1.50)]. Sabemos que $\mu_i^\circ(T) = G_{\mathrm{m},T,i}^\circ$. Por lo tanto,

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_{\mathrm{m},T,i}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \tag{6.9}$$

y (6.8) pasa a ser

$$\Delta G_T^\circ = -RT \sum_i \nu_i \ln (P_{i,\mathrm{eq}}/P^\circ) = -RT \sum_i \ln (P_{i,\mathrm{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \tag{6.10}$$

donde hemos utilizado $k \ln x = \ln x^k$. La suma de logaritmos es igual al logaritmo del producto:

$$\sum_{i=1}^{n} \ln a_i = \ln a_1 + \ln a_2 + \cdots + \ln a_n = \ln (a_1 a_2 \cdots a_n) = \ln \prod_{i=1}^{n} a_i$$

donde la pi mayúscula indica un producto:

$$\prod_{i=1}^{n} a_i \equiv a_1 a_2 \cdots a_n \tag{6.11}*$$

Al igual que en los sumatorios, con frecuencia se omiten los límites cuando éstos vienen especificados claramente por el contexto. Utilizando $\Sigma_i \ln a_i = \ln \Pi_i a_i$ en (6.10) resulta:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \left[\prod_i (P_{i,\mathrm{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \right] \tag{6.12}$$

Definimos K_P° como el producto que aparece en (6.12):

$$K_P^\circ \equiv \prod_i (P_{i,\mathrm{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \qquad \text{equilibrio químico entre gases ideales} \qquad \textbf{(6.13)}*$$

La Ecuación (6.12) pasa a ser

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ \qquad \text{equilibrio químico entre gases ideales} \qquad \textbf{(6.14)}*$$

Recuerde que si $y = \ln_e x$, entonces $x = e^y$ [Ec. (1.65)]. Entonces, se puede escribir (6.14) en la forma

$$K_P^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT} \tag{6.15}$$

La Ecuación (6.9) demuestra que ΔG° depende sólo de T. Por tanto, se deduce de (6.15) que K_P° *es sólo función de T para una reacción dada entre gases ideales*, siendo independiente de la presión, el volumen y las cantidades de reactivos y productos presentes en la mezcla: $K_P^\circ = K_P^\circ(T)$. A una temperatura dada, K_P° es una constante para cada reacción. K_P° es la **constante de equilibrio estándar** (o **constante de equilibrio estándar en función de la presión**) para la reacción entre gases ideales.

En resumen, para la reacción entre gases ideales $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$, partimos de la condición general del equilibrio químico $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ (donde los ν_i son los coeficientes estequiométricos); sustituimos cada μ_i por la expresión del potencial químico del componente i en una mezcla de gases ideales, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$, y

llegamos a $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$. Esta ecuación relaciona la variación de energía de Gibbs estándar ΔG° [definida en (6.9)] con la constante de equilibrio K_P° [definida en (6.13)] para la reacción entre gases ideales.

Teniendo en cuenta que los coeficientes estequiométricos ν_i son negativos para los reactivos y positivos para los productos, K_P° presenta los productos en el numerador y los reactivos en el denominador. Así, para la reacción entre gases ideales

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g) \tag{6.16}$$

tenemos $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$ y $\nu_{NH_3} = 2$, por lo que

$$K_P^\circ = [P(NH_3)_{eq}/P^\circ]^2 [P(N_2)_{eq}/P^\circ]^{-1} [P(H_2)_{eq}/P^\circ]^{-3} \tag{6.17}$$

$$K_P^\circ = \frac{[P(NH_3)_{eq}/P^\circ]^2}{[P(N_2)_{eq}/P^\circ][P(H_2)_{eq}/P^\circ]^3} \tag{6.18}$$

donde las presiones son las presiones parciales de equilibrio de los gases en la mezcla de reacción. A una temperatura dada cualquiera, las presiones parciales de equilibrio deben satisfacer (6.18). Si las presiones parciales no cumplen (6.18), el sistema no se encuentra en equilibrio químico, y su composición variará hasta que se cumpla (6.18).

Para la reacción entre gases ideales $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, la constante de equilibrio estándar (en función de la presión) viene dada por (6.7).

Como P_i/P° en (6.13) no tiene dimensiones, la constante de equilibrio estándar K_P° es adimensional. En (6.14) se calcula el logaritmo de K_P°; sólo se puede calcular el logaritmo de magnitudes adimensionales. En ocasiones es conveniente trabajar con una constante de equilibrio en la que se omite P° en (6.13). Definimos la *constante de equilibrio* (o *constante de equilibrio en función de la presión*) K_P como

$$K_P \equiv \prod_i (P_{i,eq})^{\nu_i} \tag{6.19}$$

K_P tiene dimensiones de presión elevada al cambio en el número de moles de la reacción, tal como está escrita. Por ejemplo, para (6.16), K_P tiene dimensiones de presión^{-2}.

La existencia de una constante de equilibrio estándar K_P° que depende sólo de T es una consecuencia rigurosa de las leyes de la termodinámica. La única suposición es que tenemos una mezcla de gases ideales. Nuestros resultados constituyen una buena aproximación a las mezclas de gases reales a densidades relativamente bajas.

EJEMPLO 6.1

Cálculo de K_P° y ΔG° a partir de la composición en el equilibrio

Una mezcla de 11,02 mmol (milimoles) de H_2S y 5,48 mmol de CH_4 se introdujo en un recipiente vacío junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el equilibrio

$$2H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 4H_2(g) + CS_2(g) \tag{6.20}$$

a 700 °C y 762 torr. La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la que las velocidades de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla de reacción en el equilibrio se encontraron 0,711 mmol de CS_2. Calcule K_P° y ΔG° para la reacción a 700 °C.

Como se formaron 0,711 mmol de CS_2, también debieron formarse 4(0,711 mmol) = 2,84 mmol de H_2. Para el CH_4 reaccionaron 0,711 mmol, y en el equilibrio quedaban 5,48 mmol − 0,71 mmol = 4,77 mmol. Para el H_2S reaccionaron 2(0,711 mmol), y en el equilibrio se encontraron 11,02 mmol − 1,42 mmol = 9,60 mmol. Para calcular K_P° necesitamos conocer las presiones parciales P_i. Sabemos que $P_i \equiv x_i P$, donde P = 762 torr y las x_i son las fracciones molares. Omitiendo el subíndice eq para abreviar, tenemos en el equilibrio

$$n_{H_2S} = 9{,}60 \text{ mmol}, \; n_{CH_4} = 4{,}77 \text{ mmol}, \; n_{H_2} = 2{,}84 \text{ mmol}, \; n_{CS_2} = 0{,}711 \text{ mmol}$$

$$x_{H_2S} = 9{,}60/17{,}92 = 0{,}536, \; x_{CH_4} = 0{,}266, \; x_{H_2} = 0{,}158, \; x_{CS_2} = 0{,}0397$$

$$P_{H_2S} = 0{,}536(762 \text{ torr}) = 408 \text{ torr}, \; P_{CH_4} = 203 \text{ torr}, \; P_{H_2} = 120 \text{ torr}, \; P_{CS_2} = 30{,}3 \text{ torr}$$

La presión estándar P° en K_P° es 1 bar $\approx$ 750 torr [Ec. (1.12)], y (6.13) da

$$K_P^\circ = \frac{(P_{H_2}/P^\circ)^4 (P_{CS_2}/P^\circ)}{(P_{H_2S}/P^\circ)^2 (P_{CH_4}/P^\circ)} = \frac{(120 \text{ torr}/750 \text{ torr})^4 (30{,}3 \text{ torr}/750 \text{ torr})}{(408 \text{ torr}/750 \text{ torr})^2 (203 \text{ torr}/750 \text{ torr})} =$$

$$= 0{,}000331$$

Utilizando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ [Ec. (6.14)] a 700 °C = 973 K se obtiene

$$\Delta G_{973}^\circ = -[8{,}314 \text{ J/(mol K)}](973 \text{ K}) \ln 0{,}000331 = 64{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Al resolver este problema hemos supuesto una mezcla de gases ideales, lo que constituye una buena aproximación a la T y P del experimento.

EJERCICIO. Si se introducen 0,1500 moles de $O_2(g)$ en un recipiente vacío, y se alcanza el equilibrio a 3700 K y 895 torr, se encuentran al final 0,1027 moles de $O(g)$. Calcule K_P° y ΔG° para la reacción $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 3700 K. Suponga gases ideales. (*Respuestas*: 0,634; 14,0 kJ/mol.)

EJERCICIO. Si se introducen 0,1500 moles de $O_2(g)$ en un recipiente vacío de 32,80 L y se establece el equilibrio a 4000 K, se encuentra que la presión es 2,175 atm. Calcule K_P° y ΔG° para la reacción $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 4000 K. Suponga gases ideales. (*Respuestas*: 2,22; −26,6 kJ/mol.)

Constantes de equilibrio en función de concentraciones y fracciones molares. A veces, las constantes de equilibrio de reacciones en fase gaseosa se expresan utilizando concentraciones en lugar de presiones parciales. Para n_i moles de un gas ideal i en una mezcla que ocupa un volumen V, la presión parcial es $P_i = n_i RT/V$

[Ec. (1.24)]. Definiendo la **concentración (molar)** c_i de la especie i en la mezcla como

$$c_i \equiv n_i/V \tag{6.21}*$$

obtenemos

$$P_i = n_i RT/V = c_i RT \qquad \text{mezcla de gases ideales} \tag{6.22}$$

Sustituyendo (6.22) en (6.7) se obtiene, para la reacción entre gases ideales $a\text{A} + + b\text{B} \rightleftharpoons f\text{F} + d\text{D}$

$$K_P^\circ = \frac{(c_{\text{F,eq}}RT/P^\circ)^f (c_{\text{D,eq}}RT/P^\circ)^d}{(c_{\text{A,eq}}RT/P^\circ)^a (c_{\text{B,eq}}RT/P^\circ)^b} = \frac{(c_{\text{F,eq}}/c^\circ)^f (c_{\text{D,eq}}/c^\circ)^d}{(c_{\text{A,eq}}/c^\circ)^a (c_{\text{B,eq}}/c^\circ)^b} \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{f+d-a-b} \tag{6.23}$$

donde se ha introducido c°, definida como $c^\circ \equiv 1$ mol/litro $= 1$ mol/dm^3, para que todas las fracciones en el lado derecho de (6.23) sean adimensionales. Obsérvese que $c^\circ RT$ tiene las mismas dimensiones que P°. La cantidad $f + d - a - b$ es la variación en el número de moles para la reacción, tal como está escrita, y lo representamos mediante $\Delta n/\text{mol} \equiv f + d - a - b$. Como $f + d - a - b$ es adimensional y Δn tiene unidades de moles, se ha dividido Δn por la unidad «mol» en la definición. Para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $\Delta n/\text{mol} = 2 - 1 - 3 = -2$. Definiendo la *constante de equilibrio estándar en función de concentraciones* K_c° como

$$K_c^\circ \equiv \prod_i (c_{i,\text{eq}}/c^\circ)^{\nu_i} \qquad \text{donde } c^\circ \equiv 1 \text{ mol/litro} = 1 \text{ mol/dm}^3 \tag{6.24}$$

tenemos para (6.23)

$$K_P^\circ \equiv K_c^\circ (RTc^\circ/P^\circ)^{\Delta n/\text{mol}} \tag{6.25}$$

Conociendo K_P°, podemos calcular K_c° a partir de (6.25). K_c° es adimensional, al igual que K_P°. Como K_P° depende sólo de T, y c° y P° son constantes, la Ecuación (6.25) indica que K_c° es función de la temperatura únicamente.

También se puede definir una *constante de equilibrio en función de fracciones molares*, K_x:

$$K_x \equiv \prod_i (x_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \tag{6.26}$$

La relación entre K_x y K_P° (Prob. 6.7) es

$$K_P^\circ \equiv K_x (P/P^\circ)^{\Delta n/\text{mol}} \tag{6.27}$$

A excepción de las reacciones en las que $\Delta n = 0$, la constante de equilibrio K_x depende de P además de T, y no es tan útil como K_P°.

K_c° y K_x se introducen sólo por conveniencia, y se puede resolver cualquier problema de equilibrio entre gases ideales utilizando sólo K_P°. Como el estado estándar se define con una presión de 1 bar, ΔG° está directamente relacionado con K_P° a través de $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ [Ec. (6.14)], pero sólo se relaciona de forma indirecta con K_c° y K_x, por medio de (6.25) y (6.27).

Discusión cualitativa del equilibrio químico. La siguiente discusión se aplica de forma general a reacciones químicas de cualquier tipo, no sólo a reacciones entre gases ideales.

La constante de equilibrio estándar K_P° resulta del producto y cociente de números positivos, y por lo tanto debe ser positiva: $0 < K_P^\circ < \infty$. Si K_P° es muy grande ($K_P^\circ \gg 1$), su numerador debe ser mucho mayor que su denominador, lo que significa que las presiones de equilibrio de los productos serán normalmente mayores que las de los reactivos. Por el contrario, si K_P° es muy pequeña ($K_P^\circ \ll 1$), su denominador es grande en comparación con su numerador, y las presiones en el equilibrio de los reactivos serán normalmente mayores que las presiones de equilibrio de los productos. Un valor moderado de K_P° implica normalmente presiones de equilibrio considerables tanto para reactivos como para productos. (Se ha utilizado la palabra «normalmente» porque no son sólo las presiones las que aparecen en la constante de equilibrio, sino las presiones elevadas a los coeficientes estequiométricos.) Un valor elevado de la constante de equilibrio favorece los productos; un valor pequeño favorece los reactivos.

Sabemos que $K_P^\circ = 1/e^{\Delta G^\circ/RT}$ [Ec. (6.15)]. Si $\Delta G^\circ \gg 0$, entonces $e^{\Delta G^\circ/RT}$ es muy grande y K_P° muy pequeña. Si $\Delta G^\circ \ll 0$, entonces $K_P^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ es muy grande. Si $\Delta G^\circ \approx 0$, entonces $K_P^\circ \approx 1$. Un valor positivo grande de ΔG° favorece los reactivos; un valor negativo grande de ΔG° favorece los productos. Para ser exactos, es $\Delta G^\circ/RT$ y no ΔG° quien determina K_P°. Si $\Delta G^\circ = 12RT$, entonces $K_P^\circ = e^{-12} = 6 \times 10^{-6}$. Si $\Delta G^\circ = -12RT$, entonces $K_P^\circ = e^{12} = 2 \times 10^5$. Si $\Delta G^\circ = 50RT$, entonces $K_P^\circ = 2 \times 10^{-22}$. Dada la relación exponencial entre K_P° y ΔG°, la constante de equilibrio será muy grande o muy pequeña salvo que ΔG° se encuentre en el intervalo aproximado $-12RT < \Delta G^\circ < 12RT$. A 300 K, $RT = 2{,}5$ kJ/mol y $12RT = 30$ kJ/mol, así que, a menos que $|\Delta G_{300}^\circ| < 30$ kJ/mol, las cantidades de productos o de reactivos en el equilibrio serán muy pequeñas. Los datos del Apéndice indican que los valores de $\Delta_f G_{298}^\circ$ son normalmente del orden de un par de cientos de kJ/mol, por lo que ΔG° para la mayoría de las reacciones no va a encontrarse comprendida entre $-12RT$ y $+12RT$, y K_P° será muy grande o muy pequeña. En la Figura 6.3 se representa K_P° frente a ΔG° a dos temperaturas, empleando una escala logarítmica para K_P°. Un cambio pequeño en ΔG° provoca una variación grande en $K_P^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$. Por ejemplo, a 300 K, una disminución de sólo 10 kJ/mol en ΔG° da lugar a un aumento de K_P° en un factor de 55.

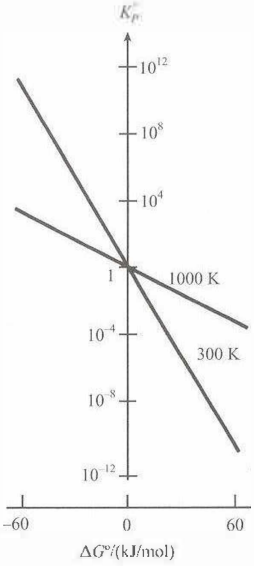


FIGURA 6.3
Variación de K_P° frente a ΔG° a dos temperaturas. La escala vertical es logarítmica.

Como $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$, para un proceso isotérmico resulta

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad T \text{ constante} \tag{6.28}$$

por lo que ΔG° viene determinado por ΔH°, ΔS° y T. Si T es baja, el factor T en (6.28) es pequeño, y el primer término al lado derecho de (6.28) domina. El hecho de que ΔS° tienda a cero cuando T tiende a cero (el tercer principio) refuerza la preponderancia de ΔH° frente a $T\Delta S^\circ$ a temperaturas bajas. Es decir, en el límite $T \to 0$, ΔG° se aproxima a ΔH°. A temperaturas bajas, tenemos la siguiente relación aproximada:

$$\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ \qquad T \text{ baja} \tag{6.29}$$

En una reacción exotérmica, ΔH° es negativo, por lo que utilizando (6.29) se deduce que también ΔG° será negativo a temperaturas bajas. Por lo tanto, en una reacción exotérmica los productos se encuentran favorecidos frente a los reactivos a temperaturas bajas. (Recuérdese de la Sección 4.4 que un ΔH negativo

aumenta la entropía de los alrededores.) Para la mayoría de las reacciones, los valores de ΔH° y $T\Delta S^\circ$ son tales que a temperatura ambiente (e inferiores) el primer término del lado derecho de (6.28) es el que domina. Por tanto, para la mayoría de las reacciones exotérmicas los productos se encuentran favorecidos a temperatura ambiente. Sin embargo, ΔH° no determina la constante de equilibrio en solitario, y existen muchas reacciones *endo*térmicas con ΔG° negativa, cuyos productos se encuentran favorecidos a temperatura ambiente como consecuencia del término $-T\Delta S^\circ$.

A temperaturas muy elevadas, el factor T hace que el segundo término del lado derecho de (6.28) sea el dominante, y nos encontramos con la siguiente relación aproximada:

$$\Delta G^\circ \approx -T\Delta S^\circ \qquad T \text{ elevada} \tag{6.30}$$

A temperaturas elevadas, una reacción con ΔS° positivo tiene ΔG° negativo, y se encuentran favorecidos los productos.

Considere la ruptura de un enlace químico, por ejemplo $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$. Como se rompe un enlace, la reacción es fuertemente endotérmica ($\Delta H^\circ \gg 0$). Como consecuencia, a temperaturas razonablemente bajas, ΔG° es fuertemente positivo, y el N_2 no se encuentra disociado significativamente a temperaturas bajas (incluyendo temperatura ambiente). Para la reacción $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ el número de moles de gas aumenta, por lo que cabe esperar que esta reacción tenga ΔS° positivo (Sec. 5.10). (Los datos del Apéndice proporcionan el valor $\Delta S^\circ_{298} = 115$ J mol^{-1} K^{-1} para esta reacción.) Entonces, a temperaturas elevadas, esperamos a partir de (6.30) que ΔG° sea negativo para la reacción $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$, favoreciendo la disociación para dar los átomos.

En la Figura 6.4 se representa K_p° frente a T para la reacción $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$. A 1 bar sólo se produce disociación de forma significativa por encima de 3500 K. El cálculo de la composición del nitrógeno gaseoso por encima de 6000 K debe tener en cuenta además la ionización del N_2 y el N a $N_2^+ + e^-$ y $N^+ + e^-$, respectivamente. El cálculo de la composición del aire a temperatura elevada debe considerar la disociación del O_2 y el N_2, la formación del NO y la ionización de las moléculas y átomos presentes. En la Figura 6.5 se representa la composición del aire seco a 1 bar frente a T. Los datos termodinámicos de los iones en estado gaseoso y del $e^-(g)$ se pueden encontrar en las tablas NIST-JANAF (Sec. 5.9).

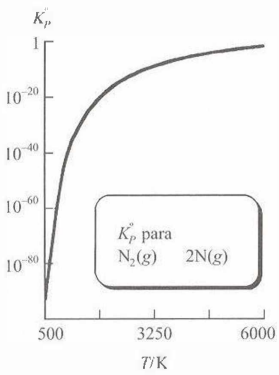


FIGURA 6.4
K_p° frente a T para la reacción $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$. La escala vertical es logarítmica.

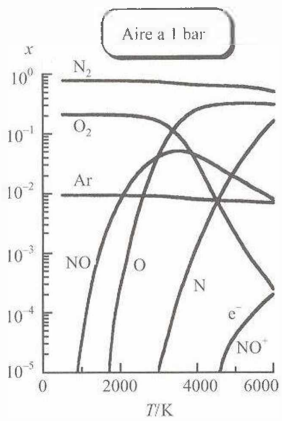


FIGURA 6.5
Fracciones molares correspondientes a la composición de equilibrio del aire seco a 1 bar frente a T. Se han omitido el CO_2 y otros componentes minoritarios. La escala vertical es logarítmica. La fracción molar de Ar($x_{Ar} = n_{Ar}/n_{tot}$) disminuye por encima de 3000 K porque la disociación del O_2 da lugar a un aumento en el número total de moles presentes. Por encima de 6000 K, la formación de O^+ y N^+ empieza a ser importante. A 15000 K, sólo se encuentran especies cargadas en cantidades significativas.

6.3 DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

La constante de equilibrio K_p° para una reacción entre gases ideales es sólo función de la temperatura. Vamos a deducir esta dependencia con la temperatura. La Ecuación (6.14) da $\ln K_p^\circ = -\Delta G^\circ/RT$. Derivando respecto a T se obtiene

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT}\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} \tag{6.31}$$

Utilizando $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i G^\circ_{m,i}$ [Ec. (6.9)] se obtiene

$$\frac{d}{dT}\Delta G^\circ = \frac{d}{dT}\sum_i \nu_i G^\circ_{m,i} = \sum_i \nu_i \frac{dG^\circ_{m,i}}{dT} \tag{6.32}$$

A partir de $dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP$, tenemos que para una sustancia pura $(\partial G_m/\partial T)_P = -S_m$. Por lo tanto,

$$dG^\circ_{m,i}/dT = -S^\circ_{m,i} \tag{6.33}$$

El superíndice $^\circ$ indica que la presión del gas ideal puro i se mantiene constante en su valor estándar de 1 bar. De esta expresión se deduce que $G^\circ_{m,i}$ depende sólo de T, por lo que la derivada parcial pasa a ser una derivada ordinaria. Sustituyendo (6.33) en (6.32) resulta

$$\frac{d\,\Delta G^\circ}{dT} = -\sum_i \nu_i S^\circ_{m,i} = -\Delta S^\circ \tag{6.34}$$

donde ΔS° es la variación de entropía estándar de la reacción, Ecuación (5.36). Sustituyendo en (6.31) se obtiene

$$\frac{d\ln K^\circ_P}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta S^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ + T\,\Delta S^\circ}{RT^2} \tag{6.35}$$

Teniendo en cuenta que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$, llegamos finalmente a

$$\frac{d\ln K^\circ_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \tag{6.36}*$$

Esta es la **ecuación de Van't Hoff**. [Como $\ln K^\circ_P = -\Delta G^\circ/RT$, la Ecuación (6.36) se puede obtener de la ecuación de Gibbs-Helmholtz (Prob. 4.13) $(\partial(G/T)/\partial T)_P = -H/T^2$.] En (6.36), $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_T$ es la variación de entalpía estándar de la reacción entre gases ideales a la temperatura T [Ec. (5.3)]. Cuanto mayor sea el valor de $|\Delta H^\circ|$, más rápida será la variación de la constante de equilibrio K°_P con la temperatura.

En realidad, el superíndice $^\circ$ en (6.36) no es necesario, ya que la entalpía H de un gas ideal es independiente de la presión y de la presencia de otros gases ideales. Por tanto, ΔH por mol de reacción en la mezcla de gases ideales es lo mismo que ΔH°. Sin embargo, la entropía S de un gas ideal depende fuertemente de la presión, por lo que *ΔS y ΔG por mol de reacción en la mezcla difieren considerablemente de ΔS° y ΔG°.*

Multiplicando (6.36) por dT e integrando entre T_1 y T_2 se obtiene

$$\ln\frac{K^\circ_P(T_2)}{K^\circ_P(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2}\,dT \tag{6.37}$$

Para evaluar la integral en (6.37) necesitamos conocer ΔH° en función de T. $\Delta H^\circ(T)$ se puede calcular por integración de ΔC°_P (Sec. 5.5). Resolviendo la integral en (5.19) se obtiene una expresión con la forma típica (véase el Ejemplo 5.6 de la Sección 5.5):

$$\Delta H^\circ_T = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \tag{6.38}$$

donde A, B, C, D y E son constantes. Sustituyendo (6.38) en (6.37) podemos calcular K°_P a cualquier temperatura T_2, a partir de su valor conocido a otra temperatura T_1.

Para reacciones en fase gaseosa, ΔH° suele variar lentamente con la temperatura, de forma que si $T_2 - T_1$ es aceptablemente pequeño, una aproximación bastante buena en general consiste en despreciar la dependencia de ΔH° con la temperatura. Sacando ΔH° de la integral en (6.37) e integrando, se obtiene

$$\ln \frac{K_P^\circ(T_2)}{K_P^\circ(T_1)} \approx \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{6.39}$$

EJEMPLO 6.2

Variación de K_P° con T

Calcule K_P° a 600 K para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$: (*a*) haciendo la aproximación de suponer ΔH° independiente de T; (*b*) haciendo la aproximación de suponer ΔC_P° independiente de T; (*c*) utilizando las tablas NIST-JANAF (Sec. 5.9).

(*a*) Si se supone que ΔH° es independiente de T, la integración de la ecuación de Van't Hoff conduce a (6.39). Los datos del Apéndice para $NO_2(g)$ y $N_2O_4(g)$ dan $\Delta H_{298}^\circ = 57{,}20$ kJ/mol y $\Delta G_{298}^\circ = 4730$ J/mol. A partir de $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$, obtenemos $K_{P,298}^\circ = 0{,}148$. Sustituyendo en (6.39) queda

$$\ln \frac{K_{P,600}^\circ}{0{,}148} \approx \frac{57200 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/mol-K}}\left(\frac{1}{298{,}15 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}}\right) = 11{,}609$$

$$K_{P,600}^\circ \approx 1{,}63 \times 10^4$$

(*b*) Si se supone que ΔC_P° es independiente de T, la Ecuación (5.19) da $\Delta H^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ(T_1)(T - T_1)$. Sustituyendo esta ecuación en (6.37) se obtiene una expresión para $\ln [K_P^\circ(T_2)/K_P^\circ(T_1)]$ en la que aparecen tanto $\Delta C_P^\circ(T_1)$ como $\Delta H^\circ(T_1)$; véase el Problema 6.15. Con los datos del Apéndice, $\Delta C_{P,298}^\circ = -2{,}88$ J/mol K, que sustituido en la ecuación del Problema 6.15 da (Prob. 6.15) $K_{P,600}^\circ \approx 1{,}52 \times 10^4$.

(*c*) En las tablas NIST-JANAF se puede encontrar $\Delta G_{600}^\circ = -47{,}451$ kJ/mol, de donde se obtiene $K_{P,600}^\circ = 1{,}35 \times 10^4$.

EJERCICIO. Calcule K_P° para la reacción $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 25 °C, a 1000 K y a 3000 K, utilizando los datos del Apéndice y la aproximación de suponer ΔH° independiente de T. Compare el resultado con los valores de las tablas NIST-JANAF, $2{,}47 \times 10^{-20}$ a 1000 K y 0,0128 a 3000 K. (*Respuestas*: $6{,}4 \times 10^{-82}$; $1{,}2 \times 10^{-20}$; 0,0027.)

Como $d(T^{-1}) = -T^{-2}\,dT$, la ecuación de Van't Hoff (6.36) se puede escribir en la forma

$$\frac{d \ln K_P^\circ}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \tag{6.40}$$

En una gráfica de y frente a x, la derivada dy/dx evaluada en un punto x_0 es igual a la pendiente de la curva en ese punto x_0 (Sec. 1.6). Por lo tanto, la Ecuación (6.40) nos dice que la pendiente de una gráfica de $\ln K_P^\circ$ frente a $1/T$ para una temperatu-

ra dada es igual a $-\Delta H^\circ/R$ a esta temperatura. Si ΔH° permanece esencialmente constante en el intervalo de temperaturas de la gráfica, la representación de $\ln K_P^\circ$ frente a $1/T$ es una línea recta.

Si se conoce K_P° a varias temperaturas, la utilización de (6.40) permite el cálculo de ΔH°. Esto proporciona otro método para evaluar ΔH°, útil cuando no se conoce $\Delta_f H^\circ$ para todas las especies. Se puede calcular ΔG_T° a partir de K_P° utilizando la relación $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P^\circ(T)$. Una vez conocidos ΔG° y ΔH°, se puede calcular también ΔS° a partir de $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Por lo tanto, *la medida de K_P° en un intervalo de temperaturas permite calcular ΔG°, ΔH° y ΔS° de la reacción para las temperaturas en ese intervalo.*

Si ΔH° permanece prácticamente constante a lo largo del intervalo de temperaturas, se puede utilizar (6.39) para calcular ΔH° a partir de sólo dos valores de K_P° a distintas temperaturas. Por eso, los estudiantes se preguntan a veces por qué hay que molestarse en dibujar $\ln K_P^\circ$ frente a $1/T$ para distintos valores de K_P°, y después calcular la pendiente. Existen varias razones para dibujar la gráfica. En primer lugar, ΔH° podría cambiar apreciablemente en el intervalo de temperaturas, lo cual sería evidente por la falta de linealidad de la gráfica. Incluso si ΔH° si es esencialmente constante, siempre existe un cierto error experimental en los valores de K_P°, y la representación de los puntos permite apreciar su dispersión respecto a una línea recta. La utilización de todos los datos para construir una gráfica y el ajuste lineal a esos puntos proporciona un valor de ΔH° más preciso que el calculado sólo con dos puntos.

Se pueden obtener la pendiente y la ordenada en el origen de la mejor línea recta que pasa a través de los puntos utilizando el método de mínimos cuadrados (Prob. 6.57), incluido directamente en muchas calculadoras. Incluso si se hace un ajuste por mínimos cuadrados, todavía es conveniente dibujar la gráfica, ya que ésta mostrará si existe alguna desviación sistemática de la linealidad debido a la variación de ΔH° con la temperatura, así como posibles puntos que se alejen claramente del comportamiento de la recta, como consecuencia de errores en las medidas o en los cálculos.

En la Figura 6.6*a* se representan ΔH°, ΔS°, ΔG° y $R \ln K_P^\circ$ frente a T para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Fíjese (Sec. 5.5) que ΔH° y ΔS° varían con T de forma muy lenta, excepto a T bajas, cuando ΔS° tiende a cero, de acuerdo con el tercer principio. ΔG° aumenta rápidamente, y casi de forma lineal, con T; esto se debe al factor T que multiplica a ΔS° en $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Como ΔH° es negativa, $\ln K_P^\circ$ disminuye cuando T aumenta [Ec. (6.36)]. La velocidad de decrecimiento de $\ln K_P^\circ$ con T disminuye conforme T aumenta, como consecuencia del factor $1/T^2$ en la expresión $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$.

A temperaturas elevadas, $-RT \ln K_P^\circ = \Delta G^\circ \approx -T\Delta S^\circ$, por lo que $R \ln K_P^\circ \approx$ $\approx \Delta S^\circ$ en el límite de temperaturas altas —fíjese en la tendencia de la curva de $R \ln K_P^\circ$ hacia la de ΔS° a T elevada. A T baja, $-RT \ln K_P^\circ = \Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$ y $\ln K_P^\circ \approx$ $\approx -\Delta H^\circ/RT$. Por lo tanto, $\ln K_P^\circ$ y K_P° tienden a infinito cuando $T \to 0$. Los productos, $2NH_3(g)$, tienen menor entalpía y menor energía interna (al ser $\Delta U^\circ =$ $= \Delta H^\circ$ en el límite $T = 0$) que los reactivos, $N_2(g) + 3H_2(g)$, y en el límite $T = 0$ la posición de equilibrio corresponde a una conversión completa para dar los productos, que son las especies de menor energía. *La posición del equilibrio a T baja viene determinada por la variación de energía interna ΔU°. La posición del equilibrio a T elevada está determinada por la variación de entropía ΔS°.*

En la Figura 6.6*b* se representa $\ln K_P^\circ$ frente a $1/T$ para la reacción $N_2(g) +$ $+ 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ en el intervalo de 200 a 1000 K. La gráfica muestra una curvatura muy suave, como resultado de la pequeña variación de ΔH° con la temperatura.

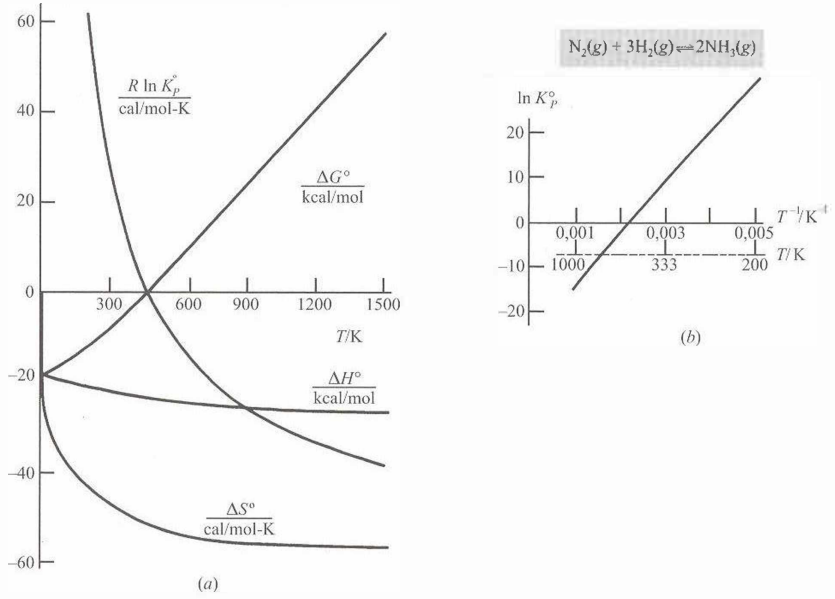


FIGURA 6.6
Magnitudes termodinámicas para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. En el límite $T \to 0$, $\Delta S^\circ \to 0$.

EJEMPLO 6.3

ΔH° a partir de datos de K_P° frente a T

Utilice la Figura 6.6*b* para estimar ΔH° para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ en el intervalo de temperaturas entre 300 y 500 K.

Como sólo se pide una estimación, vamos a ignorar la pequeña curvatura de la gráfica y tratarla como una línea recta. La línea pasa por los dos puntos:

$$T^{-1} = 0{,}0040\ \text{K}^{-1},\ \ln K_P^\circ = 20{,}0 \quad \text{y} \quad T^{-1} = 0{,}0022\ \text{K}^{-1},\ \ln K_P^\circ = 0$$

A partir de ellos, la pendiente (Sec. 1.6) es $(20{,}0 - 0)/(0{,}0040\ \text{K}^{-1} - 0{,}0022\ \text{K}^{-1}) = 1{,}11 \times 10^4$ K. Fíjese en que la pendiente tiene unidades. A partir de la Ecuación (6.40), la pendiente de la representación de $\ln K_P^\circ$ frente a $1/T$ es igual a $-\Delta H^\circ/R$, y entonces

$$\Delta H^\circ = -R \times \text{pendiente} = -(1{,}987\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(1{,}11 \times 10^4\ \text{K}) =$$

$$= -22\ \text{kcal/mol}$$

lo que concuerda con la Figura 6.6*a*.

EJERCICIO. En la Figura 6.6*a*, dibuje la línea tangente a la curva de $R \ln K_P^\circ$ a 1200 K, y a partir de la pendiente de esta línea calcule ΔH°_{1200}. (*Respuesta*: −27 kcal/mol.)

6.4 CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO ENTRE GASES IDEALES

Para una reacción entre gases ideales, una vez conocido el valor de K_P° a una temperatura dada, podemos calcular la composición de equilibrio de cualquier mezcla de reacción a esa temperatura y a una presión o volumen especificados. K_P° se puede calcular del análisis químico de una única mezcla que haya alcanzado el equilibrio a la temperatura de interés. Sin embargo, suele ser más sencillo determinar K_P° a partir de ΔG°, utilizando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$. En el Capítulo 5 demostramos cómo se pueden calcular valores de $\Delta_f G_T^\circ$ para un gran número de compuestos a partir de medidas calorimétricas (capacidades caloríficas y calores de cambio de fase para sustancias puras, y calores de reacción). Una vez conocidos estos valores, se puede determinar ΔG_T° para cualquier reacción química entre esos compuestos, y a partir de ΔG° obtenemos K_P°.

De esta forma, la termodinámica nos permite calcular K_P° para una reacción sin realizar ninguna medida de la mezcla en equilibrio. Este conocimiento es de una utilidad evidente a la hora de establecer el rendimiento máximo en la obtención de los productos de una reacción química. Si se encuentra que ΔG_T° tiene un valor positivo elevado para una reacción, esta reacción no será útil para la obtención del producto deseado. Si ΔG_T° es negativa o sólo ligeramente positiva, la reacción *podría* ser útil. Incluso si la posición del equilibrio indica la aparición de cantidades considerables de los productos, todavía debemos considerar la *velocidad* de la reacción (un tema que queda fuera de las posibilidades de la termodinámica). Con frecuencia se encuentran reacciones con ΔG° negativo que transcurren de forma extremadamente lenta. Por tanto, sería necesario buscar un catalizador que acelere la consecución del equilibrio. Con frecuencia, para un mismo conjunto de reactivos pueden producirse varias reacciones diferentes, y debemos tener en cuenta las velocidades y las constantes de equilibrio de las diferentes reacciones simultáneas.

Vamos a examinar ahora los cálculos del equilibrio para reacciones entre gases ideales. Vamos a utilizar K_P° en todos nuestros cálculos. También se podría haber utilizado K_c°, pero un uso consistente de K_P° evita tener que aprenderse las ecuaciones con K_c°. Supondremos que la densidad es lo suficientemente baja para permitir considerar la mezcla de gases como ideal.

La composición en el equilibrio de una mezcla de reacción entre gases ideales es función de T y P (o T y V) y de la composición inicial (número de moles) $n_{1,0}$, $n_{2,0}$, ... de la mezcla. La composición en el equilibrio está relacionada con la composición inicial por medio de una única variable, el avance de la reacción en el equilibrio, ξ_{eq}. Sabemos [Ec. (4.95)] que $\Delta n_i \equiv n_{i,eq} - n_{i,0} = \nu_i \xi_{eq}$. Por lo tanto, en un cálculo de equilibrio entre gases ideales nuestro objetivo es calcular ξ_{eq}. Para conseguirlo expresamos las presiones parciales de equilibrio que aparecen en la definición de K_P° en función de los números de moles en el equilibrio, $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$, donde, para simplificar, se han suprimido los subíndices eq.

Los pasos específicos para encontrar la composición de equilibrio de una mezcla de reacción entre gases ideales son los siguientes:

1. Calcular ΔG_T° de la reacción utilizando $\Delta G_T^\circ = \Sigma_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ$ y una tabla de valores de $\Delta_f G_T^\circ$.
2. Calcular K_P° utilizando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$. [Si no se dispone de los datos de $\Delta_f G^\circ$ a la temperatura T de la reacción, se puede estimar K_P° a T utilizando la forma (6.39) de la ecuación de Van't Hoff, en la que se supone que ΔH° permanece constante.]

3. Utilizar la estequiometría de la reacción para expresar los números de moles en el equilibrio, n_i, en función de los números de moles iniciales, $n_{i,0}$, y del avance de la reacción en el equilibrio, ξ_{eq}, según la relación $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi_{eq}$.
4. (*a*) Si la reacción se lleva a cabo a T y P constantes, utilizar $P_i = x_i P = (n_i/\Sigma_i n_i)P$ y la expresión de n_i en el paso 3 para expresar cada presión parcial en el equilibrio P_i en función de ξ_{eq}.
(*b*) Si la reacción se lleva a cabo a T y V constantes, utilizar $P_i = n_i RT/V$ para expresar cada P_i en función de ξ_{eq}. Es decir,

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P \quad \text{si se conoce } P; \qquad P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \text{si se conoce } V$$

5. Sustituir las presiones parciales P_i (expresadas en función de ξ_{eq}) en la expresión de la constante de equilibrio $K_P^\circ = \Pi_i (P_i/P_i^\circ)^{\nu_i}$, y resolver la ecuación resultante despejando ξ_{eq}.
6. Calcular los números de moles en el equilibrio a partir de ξ_{eq} y las expresiones para n_i del paso 3.

Como ejemplo, considere la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

con la composición inicial de 1,0 moles de N_2, 2,0 moles de H_2 y 0,50 moles de NH_3. Para ejecutar el paso 3, tomemos $z \equiv \xi_{eq}$ como el avance de la reacción en el equilibrio. Construyendo una tabla como las que se utilizan en los cálculos de equilibrio en química general, tenemos:

	N_2	H_2	NH_3
Moles iniciales	1,0	2,0	0,50
Variación	$-z$	$-3z$	$2z$
Moles en el equilibrio	$1,0 - z$	$2,0 - 3z$	$0,50 + 2z$

donde se ha usado $\Delta n_i = \nu_i \xi$ [Ec. (4.95)] para calcular las variaciones. El número total de moles en el equilibrio es $n_{tot} = 3,5 - 2z$. Si se mantiene P constante, expresamos las presiones parciales en el equilibrio como $P_{N_2} = x_{N_2} P = [(1,0 - z)/(3,5 - 2z)]P$, etc., donde P se conoce. Si se mantiene V constante, usamos $P_{N_2} = n_{N_2} RT/V = (1,0 - z)RT/V$, etc., donde T y V se conocen. A continuación se sustituyen las expresiones de las presiones parciales en la Ecuación (6.18) de K_P°, resultando una ecuación con una incógnita, el avance de la reacción en el equilibrio z. Se despeja z y se utiliza el resultado para calcular los números de moles en el equilibrio.

El avance de la reacción en el equilibrio puede ser positivo o negativo. Definimos el **cociente de reacción** Q_P para la reacción de síntesis del amoniaco como

$$Q_P \equiv \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \tag{6.41}$$

donde las presiones parciales son las que presenta la mezcla en un cierto instante, no necesariamente en el equilibrio. Si el valor inicial de Q_P es menor que K_P [Ec. (6.19)], entonces la reacción debe transcurrir hacia la derecha para dar más productos e incrementar Q_P hasta que se iguale a K_P en el equilibrio. Por lo tanto, si $Q_P < K_P$, entonces $\xi_{eq} > 0$. Si $Q_P > K_P$, entonces $\xi_{eq} < 0$.

Para determinar los valores máximo y mínimo del avance de la reacción z en el equilibrio, en el ejemplo anterior del NH_3, utilizamos la condición de que los números de moles jamás pueden ser negativos. La relación $1{,}0 - z > 0$ implica $z < 1{,}0$. La relación $2{,}0 - 3z > 0$ implica $z < \frac{2}{3}$. La relación $0{,}50 + 2z > 0$ implica $z > -0{,}25$. Por lo tanto, $-0{,}25 < z < 0{,}667$. La ecuación de K_P° tiene z^4 como mayor potencia de z (proviene del término $P_{N_2} P_{H_2}^3$ en el denominador), por lo que tiene cuatro raíces. Sólo una de ellas se encontrará en el intervalo entre $-0{,}25$ y $0{,}667$.

EJEMPLO 6.4

Composición de equilibrio a *T* y *P* constantes

Suponga que un sistema contiene inicialmente 0,300 moles de $N_2O_4(g)$ y 0,500 moles de $NO_2(g)$, y que se alcanza el equilibrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

a 25 °C y 2,00 atm. Calcule la composición en el equilibrio.

Realizando el paso 1 del esquema anterior, utilizamos los datos del Apéndice para obtener

$$\Delta G_{298}^\circ/(\text{kJ/mol}) = 2(51{,}31) - 97{,}89 = 4{,}73$$

Para el paso 2, tenemos $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ y

$$4730 \text{ J/mol} = -(8{,}314 \text{ J/mol-K})\,(298{,}1 \text{ K}) \ln K_P^\circ$$

$$\ln K_P^\circ = -1{,}908 \quad \text{y} \quad K_P^\circ = 0{,}148$$

Para realizar el paso 3, sea x el número de moles de N_2O_4 que reaccionan antes de alcanzar el equilibrio. Por la estequiometría de la reacción, se habrán formado $2x$ moles de NO_2, y los números de moles en el equilibrio serán

$$n_{N_2O_4} = (0{,}300 - x) \text{ moles} \quad \text{y} \quad n_{NO_2} = (0{,}500 + 2x) \text{ moles} \qquad (6.42)$$

[Fíjese que el avance de la reacción en el equilibrio es $\xi = x$ moles, y las ecuaciones en (6.42) satisfacen $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$.]

Como T y P son constantes, utilizamos la Ecuación (6.41) del paso 4(a) para escribir

$$P_{NO_2} = x_{NO_2} P = \frac{0{,}500 + 2x}{0{,}800 + x} P, \qquad P_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} P = \frac{0{,}300 - x}{0{,}800 + x} P$$

ya que $\Sigma_i n_i = (0{,}300 - x) \text{ mol} + (0{,}500 + 2x) \text{ mol} = (0{,}800 + x) \text{ mol}$.

Haciendo a continuación el paso 5, resulta

$$K_P^\circ = \frac{[P_{NO_2}/P^\circ]^2}{P_{N_2O_4}/P^\circ}$$

$$0{,}148 = \frac{(0{,}500 + 2x)^2\,(P/P^\circ)^2}{(0{,}800 + x)^2} \quad \frac{0{,}800 + x}{(0{,}300 - x)\,(P/P^\circ)} = \frac{0{,}250 + 2x + 4x^2}{0{,}240 - 0{,}500x - x^2} \quad \frac{P}{P^\circ}$$

La reacción tiene lugar a $P = 2{,}00$ atm = 1520 torr y $P^\circ = 1$ bar = 750 torr. Por lo tanto, $0{,}148(P^\circ/P) = 0{,}0730$. Simplificando la expresión anterior se llega a

$$4{,}0730x^2 + 2{,}0365x + 0{,}2325 = 0$$

Aplicando la fórmula $x = [-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}]/2a$, que da las soluciones de la ecuación de segundo grado $ax^2 + bx + c = 0$, se obtiene

$$x = -0{,}324 \quad \text{y} \quad x = -0{,}176$$

El número de moles de cada sustancia presentes en el equilibrio debe ser positivo. Así, $n(N_2O_4) = (0{,}300 - x)$ moles > 0, y x debe ser menor que 0,300. Además, $n(NO_2) = (0{,}500 + 2x)$ moles > 0, y x debe ser mayor de $-0{,}250$. Tenemos entonces $-0{,}250 < x < 0{,}300$. Por lo tanto, debemos desestimar la raíz $x = -0{,}324$. Queda $x = -0{,}176$, y el paso 6 da

$$n(N_2O_4) = (0{,}300 - x) \text{ moles} = 0{,}476 \text{ moles}$$

$$n(NO_2) = (0{,}500 + 2x) \text{ moles} = 0{,}148 \text{ moles}$$

EJERCICIO. Para el $O(g)$ a 4200 K, $\Delta_f G^\circ = -26{,}81$ kJ/mol. Para un sistema cuya composición inicial es 1,000 moles de $O_2(g)$, calcule la composición en el equilibrio a 4200 K y 3,00 bares de presión. (*Respuesta*: 0,472 moles de O_2; 1,056 moles de O.)

EJEMPLO 6.5

Composición de equilibrio a *T* y *V* constantes

Para la reacción entre gases ideales $2A + B \rightleftharpoons C + D$, $K_P^\circ = 6{,}51$ a 800 K. Si se colocan 3,000 moles de A, 1,000 moles de B y 4,000 moles de C en un recipiente de 8000 cm^3 a 800 K, calcule las cantidades de todas las especies en el equilibrio.

Empezando por el paso 3 del procedimiento descrito anteriormente, suponemos que han reaccionado x moles de B hasta alcanzar el equilibrio. Entonces, en el equilibrio,

$$n_B = (1 - x) \text{ moles}, \quad n_A = (3 - 2x) \text{ moles}, \quad n_C = (4 + x) \text{ moles}, \quad n_D = x \text{ moles}$$

La reacción tiene lugar a T y V constantes. Utilizando $P_i = n_i RT/V$ de acuerdo con el paso 4(b) y sustituyendo en K_P°, se obtiene

$$K_P^\circ \equiv \frac{(P_C/P^\circ)(P_D/P^\circ)}{(P_A/P^\circ)^2(P_B/P^\circ)} = \frac{(n_C RT/V)(n_D RT/V)P^\circ}{(n_A RT/V)^2(n_B RT/V)} = \frac{n_C n_D}{n_A^2 n_B}\frac{VP^\circ}{RT}$$

con $P^\circ \equiv 1$ bar. Con los valores 1 atm = 760 torr, 1 bar = 750,06 torr y $R = 82{,}06$ cm^3 atm mol^{-1} K^{-1} se obtiene $R = 83{,}14$ cm^3 bar mol^{-1} K^{-1}. Sustituyendo las expresiones de los n_i se llega a

$$6{,}51 = \frac{(4+x)x \text{ mol}^2}{(3-2x)^2(1-x)\text{ mol}^3}\frac{8000 \text{ cm}^3 \text{ bar}}{(83{,}14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(800 \text{ K})}$$

$$x^3 - 3{,}995x^2 + 5{,}269x - 2{,}250 = 0 \qquad (6.43)$$

donde hemos dividido toda la ecuación por el coeficiente de x^3. Tenemos que resolver una ecuación cúbica. La fórmula que da las raíces de una ecuación cúbica es bastante complicada. Más aún, con frecuencia aparecen en los cálculos de equilibrio ecuaciones de grado superior a cuatro, para las que no existe fórmula que permita calcular sus raíces. Por lo tanto, vamos a resolver (6.43) por un método de aproximaciones sucesivas. Las restricciones $n_B > 0$ y $n_D > 0$ implican que $0 < x < 1$. Para $x = 0$, el lado izquierdo de la Ecuación (6.43) es igual a $-2{,}250$; para $x = 1$, es igual a 0,024. Vemos, por lo tanto, que x va a estar mucho más próximo a 1 que a 0. Suponiendo $x = 0{,}9$, el valor del lado izquierdo de la ecuación es $-0{,}015$. Por tanto, la raíz ha de estar entre 0,9 y 1,0. Interpolando se obtiene una estimación $x = 0{,}94$. Para $x = 0{,}94$, el lado izquierdo es igual a 0,003, por lo que estamos todavía un poco por encima del valor correcto. Probando con $x = 0{,}93$, obtenemos un valor de $-0{,}001$. Por lo tanto, la raíz es 0,93 (con una precisión de dos cifras decimales). Las cantidades en el equilibrio son entonces: $n_A = 1{,}14$ moles, $n_B = 0{,}07$ moles, $n_C = 4{,}93$ moles y $n_D = 0{,}93$ moles.

EJERCICIO. Para la reacción entre gases ideales $2R + 2S \rightleftharpoons V + W$, $K_P^\circ = 3{,}33$ a 400 K. Si se introducen 0,400 moles de R y 0,400 moles de S en un recipiente vacío de 5,000 L a 400 K, determine las cantidades de todas las especies en el equilibrio. (*Sugerencia*: Para ahorrarse la resolución de una ecuación de cuarto grado, calcule la raíz cuadrada en ambos lados de la ecuación.) (*Respuesta*: 0,109 moles de R, 0,109 moles de S, 0,145 moles de V y 0,145 moles de W.)

Algunas calculadoras electrónicas pueden calcular automáticamente las raíces de una ecuación. Utilizando una de esas calculadoras se obtienen las raíces de la Ecuación (6.43) como $x = 0{,}9317...$ y dos números imaginarios.

También se puede utilizar una hoja de cálculo para resolver (6.43). Se van a dar las instrucciones para hacerlo en Excel. Comience introduciendo una estimación de x en la celda A1. Como sabemos que x está entre 0 y 1, suponemos que x es 0,5. A continuación introducimos la fórmula `=A1^3-3.995*A1^2+5.269*A1-2.250` en la celda B1.

El Excel incluye un programa denominado Solver que ajusta los valores en ciertas celdas definidas por el usuario de forma que satisfagan condiciones impuestas por el usuario. (Los programas correspondientes en Lotus 1-2-3 y Quattro

Pro se denominan Solver y Optimizer, respectivamente.) Para llamar al Solver, escoja Solver en el menú Herramientas. (Si no ve Solver en el menú Herramientas, escoja la opción Complementos del menú Herramientas, marque la casilla del Solver y pulse Aceptar. Si no aparece Solver como una de las opciones, pulse la opción Examinar para localizar el fichero Solver.xla.) En la ventana de Parámetros de Solver que se abre, introduzca B1 en la casilla de «Celda Objetivo», en «Valor de celda objetivo:» marque «Valores de:» e introduzca 0 en la casilla. En la casilla «Cambiando las celdas» introduzca A1 para informar a Excel de que es el número en A1 (el valor de x) el que va a modificarse. Para que Excel resuelva la ecuación, simplemente pulse en «Resolver» en la ventana «Parámetros de Solver». Tras un instante, Excel muestra la ventana «Resultados de Solver» informando de que ha encontrado una solución. Pulse «Aceptar». La celda B1 muestra ahora un valor muy cercano a cero, mientras que la celda A1 tiene la solución buscada, 0,9317...

Si selecciona de nuevo Solver en el menú Herramientas y pulsa «Opciones» en la ventana de «Parámetros de Solver», verá que en la ventana «Precisión» se encuentra el valor por defecto de 0,000001. Excel se detiene y declara que ha encontrado una solución cuando se satisfacen todas las condiciones con la precisión especificada. Con la precisión por defecto, el valor en la celda B1 será algo parecido a 3×10^{-7}. Para comprobar la precisión de la solución, es una buena idea cambiar la Precisión de 10^{-6} a 10^{-10}, volver a ejecutar Solver y verificar que esto no afecta de forma significativa a la respuesta en la celda A1. Después restaure la precisión por defecto.

En los Ejemplos 6.4 y 6.5 se han utilizado procedimientos generales, aplicables a todos los cálculos de equilibrio entre gases ideales. En el Ejemplo 6.6 consideramos un tipo especial de reacción entre gases ideales: la isomerización.

EJEMPLO 6.6

Composición de equilibrio en una isomerización

Suponga que las reacciones de isomerización en fase gaseosa $A \rightleftharpoons B$, $A \rightleftharpoons C$ y $B \rightleftharpoons C$ alcanzan el equilibrio a una T dada. Exprese las fracciones molares en el equilibrio de A, B y C en función de las constantes de equilibrio.

Sea $K_{B/A} \equiv K_P^\circ$ para la reacción $A \rightleftharpoons B$, y sea $K_{C/A} \equiv K_P^\circ$ para $A \rightleftharpoons C$. Tenemos

$$K_{B/A} = \frac{P_B/P^\circ}{P_A/P^\circ} = \frac{x_B P/P^\circ}{x_A P/P^\circ} = \frac{x_B}{x_A} \quad \text{y} \quad K_{C/A} = \frac{x_C}{x_A} \tag{6.44}$$

La suma de las fracciones molares es 1, y utilizando (6.44) se llega a

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A + x_A K_{B/A} + x_A K_{C/A} = 1$$

$$x_A = \frac{1}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \tag{6.45}$$

Despejando $x_B = K_{B/A} x_A$ y $x_C = K_{C/A} x_A$ obtenemos

$$x_B = \frac{K_{B/A}}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \quad \text{y} \quad x_C = \frac{K_{C/A}}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \tag{6.46}$$

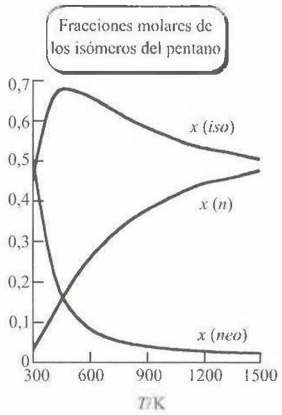


FIGURA 6.7
Fracciones molares frente a T en una mezcla de equilibrio en fase gaseosa compuesta por los tres isómeros del pentano (*n*-pentano, isopentano y neopentano).

Utilizando estas ecuaciones se determinan (Prob. 6.33) las fracciones molares en equilibrio de una mezcla gaseosa (supuesto comportamiento ideal) de pentano, isopentano y neopentano a diferentes temperaturas, como se muestra en la Figura 6.7.

EJERCICIO. A 300 K, la mezcla en fase gaseosa de los isómeros A, B y C en equilibrio está compuesta por 0,16 moles de A, 0,24 moles de B y 0,72 moles de C. Calcule $K_{B/A}$ y $K_{C/A}$ a 300 K. (*Respuestas*: 1,5; 4,5.)

Como la presión estándar P° aparece en la definición de K_P°, el cambio adoptado en 1982 para cambiar P° de 1 atm a 1 bar afecta ligeramente a los valores de K_P°. Véase el Problema 6.37.

Cuando $|\Delta G^\circ|$ es grande, K_P° es muy grande o muy pequeño. Por ejemplo, si $\Delta G_{298}^\circ = 137$ kJ/mol, entonces $K_{P,298}^\circ = 10^{-24}$. A partir de este valor de K_P°, sería fácil calcular que en el equilibrio sólo se encuentran presentes unas pocas moléculas de producto, o incluso sólo una fracción de molécula. Cuando el número de moléculas de una especie es pequeño, la termodinámica no puede aplicarse de forma rigurosa, y el sistema muestra fluctuaciones continuas alrededor del número de moléculas predicho termodinámicamente (Sec. 3.7).

Las tablas de datos suelen dar los valores de $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_f G^\circ$ con una precisión de 0,01 kJ/mol. Sin embargo, los errores experimentales en los valores medidos de $\Delta_f H^\circ$ suelen oscilar entre 0,5 y 2 kJ/mol, aunque pueden llegar a ser sustancialmente menores o mayores. Un error de 2 kJ/mol en ΔG_{298}° corresponde a un factor de 2 en K_P°. Por lo tanto, el lector debería considerar con precaución las constantes de equilibrio calculadas a partir de datos termodinámicos.

En los ejemplos anteriores se ha calculado la composición de equilibrio a partir de K_P° y la composición inicial, en unas condiciones dadas (T y V constantes o T y P constantes). Para un sistema que alcanza el equilibrio a T y P constantes, la posición del equilibrio corresponde al mínimo de la energía de Gibbs G. En la Figura 6.8 se representan los valores convencionales (Cap. 5) de G, H y TS (siendo $G = H - TS$) frente al avance de la reacción, para la reacción entre gases ideales $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ llevada a cabo a T constante de 500 K y a P constante de 4 bares, siendo la composición inicial 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2. En el equilibrio, $\xi_{eq} = 0{,}38$. Para hacer la representación se ha utilizado el hecho de que cada una de las propiedades de G, H y S de una mezcla de gases ideales es la suma de las contribuciones de cada gas puro (Sec. 6.1). Véanse los detalles en el Problema 6.58.

6.5 EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS

Esta sección enseña cómo tratar un sistema de gases ideales con varias reacciones simultáneas que comparten especies. Suponga que se producen las dos reacciones siguientes entre gases ideales:

$$\begin{aligned} &(1)\ CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \\ &(2)\ CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \end{aligned} \qquad (6.47)$$

Sean los números de moles iniciales (subíndice 0) los siguientes:

$$n_{0,CH_4} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,H_2O} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,CO_2} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,H_2} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,CO} = 2 \text{ moles}$$

[Las reacciones (6.47) tienen importancia industrial en la producción de hidrógeno a partir de gas natural. La inversa de la reacción (1) es una de las reacciones del proceso de Fischer-Tropsch que convierte CO y H_2 (formados por reacción del carbón con aire y vapor de agua) en hidrocarburos y agua. Durante la Segunda Guerra Mundial, Alemania sufrió el embargo de petróleo, y utilizó el proceso de Fischer-Tropsch para producir gasolina.]

Utilizando $P_i/P^\circ = x_i P/P^\circ = n_i P/n_{tot}P^\circ$, obtenemos que las condiciones de equilibrio para estas reacciones son:

$$K_{P,1}^\circ = \frac{n_{CO}(n_{H_2})^3}{n_{CH_4}n_{H_2O}}\left(\frac{P}{P^\circ n_{tot}}\right)^2, \qquad K_{P,2}^\circ = \frac{n_{CO_2}(n_{H_2})^4}{n_{CH_4}(n_{H_2O})^2}\left(\frac{P}{P^\circ n_{tot}}\right)^2 \tag{6.48}$$

Con los equilibrios simultáneos, suele ser más sencillo utilizar las condiciones de conservación de la materia para cada elemento en lugar de recurrir a los avances de las reacciones. El número de moles de cada elemento es:

$$n_C = n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO}, \quad n_H = 4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2}, \quad n_O = n_{H_2O} + 2n_{CO_2} + n_{CO}$$

Utilizando la composición inicial, tenemos $n_C = 1 + 1 + 2 = 4$, $n_H = 8$ y $n_O = 5$ a lo largo de toda la reacción. A 900 K, los datos de $\Delta_f G^\circ$ de las tablas NIST-JANAF (Sec. 5.9) proporcionan las constantes de equilibrio para las reacciones con los valores $K_{P,1}^\circ = 1{,}30$ y $K_{P,2}^\circ = 2{,}99$. Vamos a calcular las composiciones de equilibrio a una presión constante de 0,01 bar. Tenemos cinco incógnitas, los números de moles de cada una de las cinco especies presentes en las reacciones. Las cinco ecuaciones que deben satisfacerse son las dos condiciones de equilibrio y las tres condiciones de conservación del número de moles de cada elemento.

Se pueden utilizar programas de álgebra en ordenador como Mathcad, Scientific Notebook, Maple y Matemathica para resolver las ecuaciones. Aquí usaremos la hoja de datos de Excel para hacerlo. (También se podrían usar Lotus 1-2-3 y Quatro Pro.) La configuración inicial de la hoja de cálculo se muestra en la Figura 6.9*a*. Las reacciones se introducen en las celdas B1 y B2. Los números iniciales de moles, en las celdas B5 a F5. Se necesita una estimación inicial de las composiciones en el equilibrio. Utilizamos las composiciones iniciales como nuestra estimación, y las introducimos en las celdas B6 a F6. La celda G6 contendrá n_{tot} en el equilibrio. Para determinar este número, introducimos la fórmula `=SUM(B6:F6)` en la celda G6. La función `SUM(B6:F6)` suma los números contenidos en las celdas B6 a F6. (El signo «dos puntos» indica un intervalo de celdas.)

Para completar la configuración inicial de la hoja de cálculo, introduzca los datos, etiquetas y fórmulas como se indica en la Figura 6.9*b*. La hoja de cálculo tendrá entonces el aspecto que se muestra en la Figura 6.9*a*. Las celdas B10, C10 y D10 contienen los moles iniciales de cada elemento. Las celdas F11 y G11 contienen las constantes de equilibrio calculadas a partir de los valores de número de moles en equilibrio en cada momento, y de $P/n_{tot}P^\circ$, utilizando las ecuaciones en (6.48). Las celdas B12, C12 y D12 contienen el error relativo en el número de moles de cada elemento, y las celdas F12 y G12 contienen los errores relativos en las constantes de equilibrio calculadas. Asegúrese de que comprende todas las

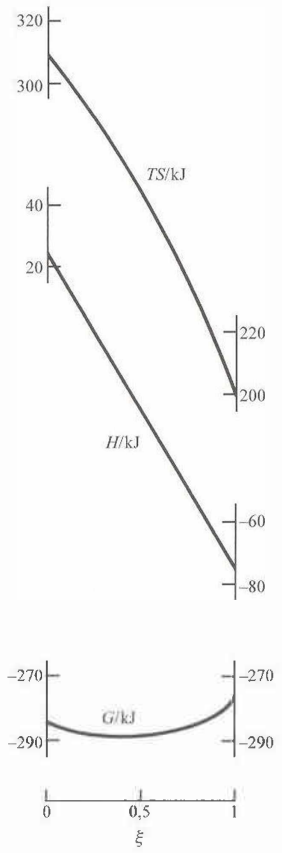


FIGURA 6.8
Variación de G, H y TS con el avance de la reacción ξ en la síntesis del $NH_3(g)$ a 500 K y 4 bares para una composición inicial de 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2. La representación de H frente a ξ es lineal. Como Δn es negativo para la reacción, S disminuye cuando ξ aumenta. (Por supuesto, S_{univ} alcanza un máximo cuando G alcanza un mínimo.)

	A	B	C	D	E	F	G
1		CH4+H2O=CO+3H2		K1=	1,3	T/K=	900
2		CH4+2H2O=CO2+4H2		K2=	2,99	P/bar=	0,01
3							
4		CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	Moles iniciales	1	1	1	1	2	ntot
6	Moles eq.	1	1	1	1	2	6
7							(P/bar)/ntot
8							0,0016667
9		carbono	hidrógeno	oxígeno			
10	inicial	4	8	5		K1calc	K2calc
11	equilibrio	4	8	5		5,556E-06	2,778E-06
12	error relativo	0	0	0	error relativo	−0,9999957	−0,9999991

(*a*)

	B	C	D	E	F	G
4	CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	1	1	1	1	2	ntot
6	1	1	1	1	2	=SUM(B6:F6)
7						(P/bar)/ntot
8						=G2/G6
9	carbono	hidrógeno	oxígeno			
10	=B5+D5+F5	=4*B5+2*C5+2*E5	=C5+2*D5+F5		K1calc	K2calc
11	=B6+D6+F6	=4*B6+2*C6+2*E6	=C6+2*D6+F6		=G8^2*F6*E6^3/(C6*B6)	=G8^2*D6*E6^4/(B6*C6^2)
12	=(B11-B10)/B10	=(C11-C10)/C10	=(D11-D10)/D10	error relativo	=(F11-E1)/E1	=(G11-E2)/E2

(*b*)

FIGURA 6.9
Configuración inicial de la hoja de cálculo de Excel para determinar la composición de equilibrio del sistema reactivo (6.47) a 900 K y a la presión indicada. (*a*) Imagen de los valores (vista por defecto). (*b*) Imagen de las fórmulas de parte de la hoja de cálculo.

fórmulas de la Figura 6.9*b*. Para resolver el problema, necesitamos que las celdas B12, C12, D12, F12 y G12 se diferencien de cero en una cantidad despreciable.

Utilizaremos el Solver de Excel (Sec. 6.4) para hacerlo. (El Mathcad tiene lo que se denomina una «solución en bloque» para resolver un sistema de ecuaciones simultáneas sujetas a restricciones especificadas. Maple V posee la función «fsolve» que calcula las raíces contenidas en un intervalo especificado para un sistema de ecuaciones simultáneas; Matemathica tiene la función «FindRoot».)

Después de haber configurado la hoja de cálculo de Excel como se muestra en las Figuras 6.9*a* y 6.9*b*, escoja «Solver» en el menú Herramientas. En la ventana «Parámetros de Solver» que se abre, introduzca F12 en la casilla de «Celda Objetivo», active la opción «Valores de:» en «Valor de celda objetivo:» e introduzca `0`. En la casilla «Cambiando las celdas» introduzca `B6:F6` para indicarle a Excel que van a modificarse los números de estas cinco celdas (los números de moles en el equilibrio). Para introducir el resto de las condiciones que hay que satisfacer, pulse «Agregar» bajo el cuadro titulado «Sujetas a las siguientes restricciones:». En la ventana «Agregar restricción» que se abre, introduzca `G12` en «Referencia de la celda:», escoja = en la lista desplegable de la casilla intermedia e introduzca `0` en la casilla de la derecha. Pulse «Agregar». A continuación introduzca `B12:D12` en «Referencia de la celda», escoja = e introduzca `0` a la dere-

	A	B	C	D	E	F	G
1		CH4+H2O=CO+3H2		K1=	1.3	T/K=	900
2		CH4+2H2O=CO2+4H2		K2=	2.99	P/bar=	0.01
3							
4		CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	Moles iniciales	1	1	1	1	2	ntot
6	Moles eq.	0.0006101	0.3248051	0.675805	3.6739747	3.3235849	7.9987798
7							(P/bar)/ntot
8							0.0012502
9		carbono	hidrógeno	oxigeno			
10	inicial	4	8	5		K1calc	K2calc
11	equilibrio	4	8	5		1.2999999	2.9899998
12	error relativo	0	0	0	error relativo	-1.06E-07	-7.62E-08

FIGURA 6.10
La hoja de cálculo de la Figura 6.9 tras ejecutar Solver para hacer que los errores relativos sean muy próximos a cero.

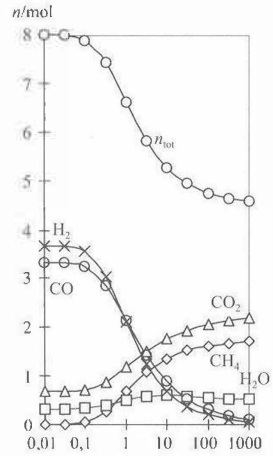
cha. Ya hemos especificado las cinco restricciones que deben cumplirse, pero también es aconsejable proporcionarle a Excel alguna idea sobre los números de moles desconocidos. Estos números no pueden ser negativos ni cero, por lo que obligaremos a que cada uno de ellos sea mayor que algún número muy pequeño, digamos 10^{-14}. Por lo tanto introduzca `B6:F6` en «Referencia de la celda:», escoja `>=` e introduzca `1E-14` a la derecha. A continuación pulse «Aceptar» para cerrar la ventana de «Agregar restricción». En la ventana «Parámetros de Solver» se muestra la relación de restricciones. (Se pueden ignorar los símbolos $.)

A continuación, pulse «Resolver» en la ventana «Parámetros de Solver». Cuando Excel muestra la ventana «Resultados de Solver» comunicando que ha encontrado una solución, pulse «Aceptar». La hoja de cálculo muestra ahora el aspecto de la Figura 6.10. La solución buscada se muestra en las celdas B6 a F6. Los errores relativos en F12 y G12 son inferiores a 10^{-6}, que es el valor por defecto del parámetro de Precisión en Excel.

Para guardar los resultados, seleccione las celdas B6 a G6 pulsando y arrastrando el ratón sobre ellas, escoja «Copiar» en el menú «Edición», active con el ratón la celda B15 y escoja «Pegar» en el menú «Editar» para transferir los resultados a las celdas B15 a G15. Además, introduzca el valor de la presión 0,01 en A15 y en la fila 14 ponga las etiquetas de los datos.

A continuación cambiaremos la presión a 0,1 bar y reharemos los cálculos. Introduzca 0,1 en la celda G2. Fíjese que esto modifica el valor de la celda G8, cuya fórmula (Fig. 6.9*b*) depende de G2 y cambia los valores de F11, F12, G11 y G12. Escoja «Solver» en el menú «Herramientas» y pulse «Resolver». Solver proporciona entonces la solución correspondiente a la nueva presión. Podemos copiar y transferir esta solución a las celdas desde B16 a G16. Después de repetir el procedimiento varias veces, conseguimos una tabla con los datos de composición frente a P, que puede representarse gráficamente.

Para hacer la gráfica, primero seleccione el bloque de datos que hay que representar pulsando y arrastrando con el ratón. A continuación escoja «Gráfico» en el menú «Insertar» o presione el icono de la gráfica en la barra de herramientas. En las ventanas de opciones que aparecen a continuación, escoja «XY (Dispersión)» como tipo de gráfica, «puntos de datos conectados por líneas suavizadas» como subtipo, y active «Columnas» en «Series en:». La Figura 6.11*a* muestra la gráfica de la composición frente a la presión. (Se ha definido el eje horizontal en escala logarítmica seleccionando en primer lugar la gráfica pulsando sobre ella con el ratón, después pulsando dos veces sobre el eje x



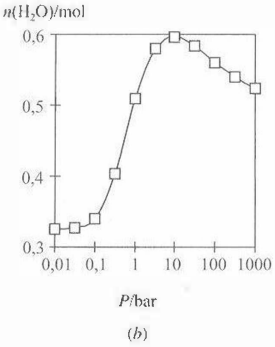


FIGURA 6.11
Gráficas de Excel con las composiciones de equilibrio del sistema reactivo de la Figura 6.9 frente a la presión. (Se supone que la mezcla de gases es ideal, lo cual es una aproximación mala a presión elevada.)

para abrir la ventana «Formato de ejes», seleccionando la pestaña de «Escala» y activando la casilla de «Escala logarítmica».) La Figura 6.11*b* muestra la gráfica de n_{H_2O} frente a P. La apariencia sorprendente de la Figura 6.11*b* se trata en la Sección 6.6.

> Excel incluye un programa denominado Visual Basic para Aplicaciones (VBA), que le permite modificar automáticamente la presión en un intervalo de valores, ejecutando el Solver para cada valor, y copiando y transfiriendo los resultados.

No está garantizado que Solver encuentre una solución. Si nuestras estimaciones iniciales de la composición se encuentran muy alejadas de los valores en el equilibrio, Solver podría explorar en una dirección equivocada y ser incapaz de encontrar la solución correcta. Si queremos calcular la composición a presiones en el intervalo entre 0,01 y 1000 bar, Solver tiene las mejores posibilidades de éxito si realizamos todos los cálculos en orden de presiones crecientes, utilizando los resultados de la presión anterior como estimación inicial para la composición del nuevo equilibrio, en lugar de hacerlo de cualquier manera. Si Solver no consigue encontrar una solución, intente una estimación inicial diferente para la composición de equilibrio. Para encontrar una descripción de los programas incluidos en Solver, véase la referencia D. Fylstra y otros, *Interfaces*, **28**, 29 (1998).

En un sistema con dos o más reacciones, el conjunto de reacciones con el que se puede tratar no es único. Por ejemplo, en este sistema, en lugar de utilizar las reacciones (1) y (2) podríamos usar las reacciones

$$(3)\quad CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

$$(4)\quad 4CO + 2H_2O \rightleftharpoons 3CO_2 + CH_4$$

donde si R_1, R_2, R_3 y R_4 indican las reacciones, tenemos $R_3 = R_1 - R_2$ y $R_4 = 3R_2 - 4R_1$. La utilización de (3) y (4) en lugar de (1) y (2) proporcionará las mismas composiciones en el equilibrio. Al determinar la composición en el equilibrio de un sistema con equilibrios múltiples, uno trata exclusivamente con **reacciones independientes**, donde el término independientes implica que ninguna reacción del conjunto de las mismas puede escribirse como combinación de las demás reacciones del conjunto. En la Sección 4.16 de *Denbigh* se da un método para determinar el número de reacciones independientes a partir de las especies químicas presentes en el sistema.

6.6 DESPLAZAMIENTOS EN LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS ENTRE GASES IDEALES

Si se modifican las condiciones de T, P o composición de una mezcla de gases ideales en equilibrio, la posición del equilibrio puede desplazarse. Vamos a examinar la dirección de esos desplazamientos.

Para ayudar a deducir la dirección del desplazamiento del equilibrio, definimos el **cociente de reacción** Q_P para la reacción $0 \rightarrow \Sigma_i \nu_i \mu_i$ en algún instante de tiempo como

$$Q_P \equiv \prod_i P_i^{\nu_i} \qquad (6.49)$$

donde P_i es la presión parcial del gas i en el sistema en un tiempo dado, y el sistema no tiene por qué estar en equilibrio. Imaginamos que el cambio hasta el sistema en equilibrio se lleva a cabo instantáneamente, de forma que el sistema no tiene tiempo de reaccionar mientras sucede el cambio. A continuación comparamos el valor de Q_P en el instante inmediatamente posterior a la realización del cambio con el valor de K_P. Si $Q_P < K_P$, la posición del equilibrio se desplazará hacia la derecha para aumentar la cantidad de productos (que aparecen en el numerador de Q_P), aumentando Q_P hasta que se iguale a K_P en la nueva posición del equilibrio. Si encontramos que $Q_P = K_P$, el sistema se encuentra en equilibrio después del cambio, por lo que éste no produce ningún desplazamiento en la posición del equilibrio. Si $Q_P > K_P$, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. De forma alternativa, podemos comparar K_P° con $Q_P^\circ \equiv \Pi_i (P_i/P^\circ)^{\nu_i}$.

Cambio de temperatura isobárico. Suponga que modificamos T, manteniendo P constante. Como $d \ln y = (1/y)\, dy$, la Ecuación (6.36) da $dK_P^\circ/dT = K_P^\circ \Delta H^\circ/RT^2$. Al ser K_P° y RT^2 positivos, el signo de dK_P°/dT es el mismo que el signo de ΔH°.

Si ΔH° es positivo, entonces dK_P°/dT es positivo; si se produce un aumento de temperatura ($dT > 0$), entonces dK_P° es positivo, y K_P° aumenta. Como $P_i = x_i P$, y P se mantiene constante a lo largo del cambio de T, en el instante posterior al aumento de T pero antes de que ocurra ningún desplazamiento en la composición, todas las presiones parciales son las mismas y Q_P° permanece inalterado. Por lo tanto, en el instante posterior a un aumento de temperatura, tenemos $K_P^\circ > Q_P^\circ$ y el equilibrio debe desplazarse hacia la derecha para incrementar Q_P°. Es decir, para una reacción endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), un aumento de temperatura a presión constante desplazará el equilibrio hacia la derecha.

Si ΔH° es negativo (reacción exotérmica), entonces dK_P°/dT es negativo, y un dT positivo da un dK_P° negativo. Un aumento de temperatura isobárico desplaza el equilibrio hacia la izquierda en una reacción exotérmica.

Estos resultados se pueden resumir en una regla según la cual *un aumento en T a P constante en un sistema cerrado desplaza el equilibrio en la dirección en la que el sistema absorbe calor de los alrededores*. Así, para una reacción endotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la derecha cuando T aumenta.

Cambio de presión isotérmico. Considere la reacción entre gases ideales $A \rightleftharpoons 2B$. Supongamos que estamos en el equilibrio, y que entonces duplicamos la presión a T constante, comprimiendo isotérmicamente la mezcla hasta que su volumen sea la mitad del original; luego se mantiene P constante en el nuevo valor alcanzado. La constante de equilibrio K_P no ha cambiado, ya que T ha permanecido constante. Como $P_i = x_i P$, el efecto de duplicar P implica duplicar P_A y P_B (antes de que se produzca ningún desplazamiento del equilibrio). Esto hace que se cuadruplique el numerador de $Q_P \equiv P_B^2/P_A$ y que se duplique su denominador; por lo tanto, Q_P se duplica. Antes del aumento de presión, Q_P era igual a K_P, pero después del aumento de presión Q_P ha aumentado y es mayor que K_P. El sistema ya no se encuentra en equilibrio, y Q_P debe disminuir para que el equilibrio pueda reestablecerse. $Q_P \equiv P_B^2/P_A$ disminuye cuando el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo de esta forma P_B y aumentando P_A. Por lo tanto, un aumento de presión desplaza el equilibrio en fase gaseosa $A \rightleftharpoons 2B$ hacia la izquierda, el lado en el que existen menos moles en la reacción ajustada.

Generalizando, para una reacción entre gases ideales $aA + bB + \cdots \rightleftharpoons eE + fF + \cdots$, vemos que si el número total de moles $e + f + \cdots$ en el lado derecho es mayor que el número total de moles $a + b + \cdots$ a la izquierda, un aumento

de presión isotérmico provocará un aumento en el numerador del cociente de reacción:

$$Q_P \equiv \frac{P_E^e P_F^f \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} = \frac{x_E^e x_F^f \cdots}{x_A^a x_B^b \cdots} \frac{P^{e+f+\cdots}}{P^{a+b+\cdots}}$$

mayor que en el denominador, y desplazará por lo tanto el equilibrio hacia la izquierda (el lado con menor número de moles) para reducir Q_P y hacer que tienda hacia K_P. Si $e + f + \cdots$ es menor que $a + b + \cdots$, un aumento de presión desplaza el equilibrio a la derecha. Si $e + f + \cdots$ es igual a $a + b + \cdots$, un aumento de presión no tiene ningún efecto en Q_P, y no desplaza el equilibrio. Como el volumen del sistema es proporcional al número total de moles de gas presentes, obtenemos una regla según la cual *un aumento de P a T constante en un sistema cerrado desplaza el equilibrio en la dirección en la que disminuye el volumen del sistema.*

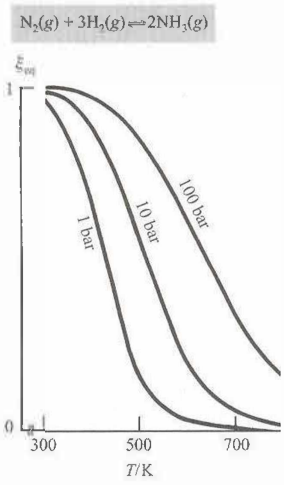


FIGURA 6.12
Avance de la reacción en el equilibrio frente a T a varias presiones para la reacción de síntesis del amoniaco con una composición inicial de 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2. Un aumento de presión a T constante aumenta el rendimiento en la producción de NH_3.

Aunque K_P depende sólo de T, la composición de equilibrio de una mezcla de reacción compuesta por gases ideales depende *tanto de T como de P*, excepto para las reacciones en las que $\Delta n = 0$. En la Figura 6.12 se representa el avance de la reacción frente a T en el equilibrio para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH3(g)$ a tres presiones diferentes, suponiendo comportamiento de gas ideal.

Las reglas escritas en cursiva para los desplazamientos debidos a un cambio isotérmico de presión y un cambio isobárico de temperatura constituyen el *principio de Le Châtelier*. Se puede demostrar la validez de estas dos reglas para cualquier reacción, no sólo las reacciones entre gases ideales (véase el libro de *Kirkwood y Oppenheim*, págs. 108-109).

Adición isocórica de un gas inerte. Suponga que añadimos un gas inerte a una mezcla en equilibrio, manteniendo V y T constantes. Como $P_i = n_i RT/V$, la presión parcial de cada uno de los gases que intervienen en la reacción no se modifica por esa adición del gas inerte. Por tanto, el cociente de reacción $Q_P \equiv \Pi_i P_i^{\nu_i}$ no sufre modificaciones, y se mantiene idéntico a K_P. Es decir, la adición isotérmica e isocórica de un gas inerte no supone ningún desplazamiento del equilibrio entre gases ideales. Esto es lógico, ya que en ausencia de interacciones intermoleculares, los gases ideales que reaccionan no tienen forma de saber si existe algún gas inerte presente.

Adición de un gas reaccionante. Suponga que tenemos la reacción A + B $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ 2C + D y añadimos una cantidad de A a la mezcla en equilibrio de A, B, C y D, manteniendo T y V constantes. Como $P_i = n_i RT/V$, esta adición aumenta P_A y no cambia las demás presiones parciales. Como P_A aparece en el denominador del cociente de reacción (6.49) (ν_A es negativo), la adición de A a T y V constantes hace que Q_P sea menor que K_P. Entonces, el equilibrio debe desplazarse hacia la derecha para que aumente el numerador de Q_P y éste vuelva a ser igual a K_P. Por tanto, la adición de A a T y V constantes desplaza el equilibrio hacia la derecha, consumiéndose de esta forma parte del A añadido. De forma semejante, la adición de uno de los productos de la reacción a T y V constantes desplaza el equilibrio hacia la izquierda, para consumir parte de la sustancia añadida. La supresión de una cierta cantidad de un producto de la mezcla que se mantiene a T y V constantes desplaza el equilibrio hacia la derecha, dando lugar a la aparición de más producto.

Podría pensarse que se pueden aplicar las mismas conclusiones a la adición de una sustancia reaccionante cuando se mantienen T y P constantes. Sorprendente-

mente, sin embargo, existen circunstancias para las cuales la adición de un reactivo a T y P constantes desplaza el equilibrio en el sentido de producir más cantidad de la especie añadida. Por ejemplo, considere el equilibrio entre gases ideales $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Suponga que se alcanza el equilibrio en unas condiciones de T y P en las cuales K_x [Ec. (6.26)] es 8,33; $K_x = 8{,}33 = [x(NH_3)]^2/x(N_2)[x(H_2)]^3$. Consideremos que las cantidades presentes a esta P y T son $n(N_2) = 3{,}00$ moles, $n(H_2) = 1{,}00$ mol y $n(NH_3) = 1{,}00$ mol. Definiendo Q_x como $Q_x \equiv \Pi_i (x_i)^{\nu_i}$, encontramos que con las cantidades mencionadas, $Q_x = (0{,}2)^2/0{,}6(0{,}2)^3 = 8{,}33$. Como $Q_x = K_x$, el sistema está en equilibrio. A continuación, manteniendo P y T constantes, añadimos 0,1 moles de N_2. Como T y P son constantes, K_x sigue valiendo 8,33. Después de añadir el N_2, pero antes de que se produzca ningún desplazamiento del equilibrio, tenemos

$$Q_x = \frac{(1/5{,}1)^2}{(3{,}1/5{,}1)\,(1/5{,}1)^3} = 8{,}39$$

Ahora Q_x es mayor que K_x, y por lo tanto el equilibrio debe desplazarse hacia la izquierda para que Q_x se reduzca hasta el valor de 8,33; este desplazamiento produce más N_2. La adición de N_2 en estas condiciones desplaza el equilibrio para producir más N_2. Aunque la adición de N_2 aumenta $x(N_2)$, también hace disminuir $x(H_2)$ [y $x(NH_3)$], y al estar $x(H_2)$ elevado al cubo en el denominador su efecto predomina sobre el aumento de $x(N_2)$ y la disminución de $x(NH_3)$. Por lo tanto, en este caso, Q_x aumenta con la adición de N_2. Para estudiar las condiciones generales bajo las cuales la adición de un reactivo a T y P constantes desplaza el equilibrio para producir más cantidad de la especie añadida, véase el Problema 6.48. En esta discusión hemos supuesto que Q_x disminuye siempre cuando la reacción se desplaza hacia la izquierda y aumenta cuando la reacción se desplaza hacia la derecha. Para demostrarlo, véase L. Katz, *J. Chem. Ed.*, **38**, 375 (1961).

El principio de Le Châtelier suele enunciarse de la siguiente forma: En un sistema en equilibrio, un cambio en una de las variables que determina el equilibrio desplazará éste en la dirección que contrarreste el cambio en esa variable. El ejemplo que acabamos de mencionar demuestra que este enunciado es *falso*. Un cambio en una variable puede o no desplazar el equilibrio en la dirección que contrarreste ese cambio.

Algunos defensores del «cambio que contrarresta» como formulación del principio de Le Châtelier propugnan que ésta es válida si el principio se restringe a las variables intensivas (como la temperatura, la presión y la fracción molar). En el ejemplo del NH_3 que acabamos de ver, aunque el equilibrio se desplaza para producir más N_2 cuando se añade N_2 a T y P constantes, este desplazamiento hace disminuir la fracción molar de N_2. [Después de añadir N_2 pero antes de que se produzca el desplazamiento, tenemos $n(N_2) = 3{,}1$, $n(H_2) = 1$, $n(NH_3) = 1$, $n_{tot} = 5{,}1$ y $x(N_2) = 0{,}607843$. Cuando el equilibrio se desplaza, se encuentra (Prob. 6.49) $\xi = -0{,}0005438$, $n(N_2) = 3{,}1 - \xi = 3{,}1005438$, $n_{tot} = 5{,}1 - 2\xi = 5{,}1010876$ y $x(N_2) = 0{,}607820 < 0{,}607843$.] Sin embargo, considere un sistema en equilibrio con $n(N_2) = 2$ moles, $n(H_2) = 4$ moles y $n(NH_3) = 4$ moles. Aquí $K_x = (0{,}4)^2/0{,}2(0{,}4)^3 = 12{,}5$. Ahora suponga que añadimos 10 moles de N_2 a T y P constantes para conseguir un sistema con $n(N_2) = 12$ moles, $x(N_2) = 0{,}6$, $x(H_2) = 0{,}2 = x(NH_3)$ y $Q_x = 8{,}33...$ Cuando se produce el desplazamiento hasta la nueva situación de equilibrio, se encuentra (Prob. 6.49) $\xi = 0{,}12608$, $n(N_2) = 11{,}8739$ moles, $n(H_2) = 3{,}62175$, $n(NH_3) = 4{,}2522$, $n_{tot} = 19{,}7478$ y $x(N_2) = 0{,}6013 > 0{,}6$. Por lo tanto, la adición de N_2 a este sistema a T y P constantes

provoca un desplazamiento que aumenta aún más la variable intensiva $x(N_2)$. Es decir, el principio de Le Châtelier puede fallar incluso cuando se restringe a las variables intensivas. [Estos fallos fueron puestos de manifiesto en el artículo K. Posthumus, *Rec. Trav. Chim.*, **52**, 25 (1933); **53**, 308 (1933).]

Si el enunciado del principio de Le Châtelier como «cambio que contrarresta» se formula cuidadosamente y se restringe a los cambios en las variables intensivas provocados por cambios infinitesimales del sistema, seguidos de los correspondientes desplazamientos en el equilibrio, entonces es válido [véanse los artículos de J. de Heer, *J. Chem. Educ.*, **34**, 375 (1957); M. Hillert, *J. Phase Equilib.*, **16**, 403 (1995); Z.-K. Liu et al., *Fluid Phase Equilib.*, **121**, 167 (1996)], pero los cambios en el mundo real siempre son finitos, no infinitesimales.

Desplazamientos en sistemas con más de una reacción. La predicción del efecto provocado por un cambio, por ejemplo un aumento de presión isotérmico, en un sistema con más de una reacción es un asunto complicado. Cada una de las reacciones en (6.47) tiene más moles de productos que de reactivos, por lo que podríamos esperar que un aumento isotérmico de presión en un sistema con estas dos reacciones en el equilibrio desplazaría siempre ambas [las reacciones (1) y (2) en (6.47)] hacia la izquierda, el lado con menos moles. Por lo tanto, se podría esperar que un aumento de presión isotérmico siempre aumentaría el número de moles de vapor de agua presentes en el equilibrio. Sin embargo, la Figura 6.11*b* muestra que por encima de 10 bares, un aumento de P a 900 K hará *disminuir* la cantidad de vapor de agua en el equilibrio [como fue puesto de manifiesto en los artículos I. Fishtik et al., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **91**, 259 (1995); I. Nagypál et al., *Pure Appl. Chem.*, **70**, 583 (1998)]. (Fíjese, sin embargo, que la Figura 6.11*a* muestra que un aumento isotérmico de P siempre hace disminuir n_{tot}.)

El cambio en el avance de la reacción (1) es igual al cambio en el número de moles de CO, ya que esta especie aparece únicamente en la reacción (1); por lo tanto, $\Delta\xi_1 = \Delta n_{CO}$. De forma semejante, $\Delta\xi_2 = \Delta n_{CO_2}$. Cuando se hace aumentar P de 10 a 30 bar a 900 K, encontramos (Prob. 6.41) $\Delta n_{CO} = \Delta\xi_1 = 0{,}553$ moles $- 0{,}886$ moles $= -0{,}333$ moles y $\Delta n_{CO_2} = \Delta\xi_2 = 1{,}931$ moles $- 1{,}758$ moles $= 0{,}173$ moles. Los cambios en las cantidades de H_2O debidos a las reacciones 1 y 2 son $\Delta n_{H_2O,1} = -\Delta\xi_1 = 0{,}333$ moles y $\Delta n_{H_2O,2} = -2\Delta\xi_2 = -0{,}346$ moles. Por lo tanto $\Delta n_{H_2O} = -0{,}013$ moles. Como la estequiometría de cada una de las reacciones (1) y (2) tiene un aumento de 2 moles, tenemos $\Delta n_{tot} = 2(-0{,}333 \text{ moles}) + 2(0{,}173 \text{ moles}) = -0{,}320$ moles.

Por tanto, por encima de 10 bares un aumento isotérmico de la presión desplaza la reacción (2) hacia el lado con un mayor número de moles de gas. ¿Qué pasa entonces con el razonamiento de la subsección «Cambio de presión isotérmico», que predijo un desplazamiento hacia el lado con menor número de moles? La respuesta es que ese razonamiento supuso que el sistema sólo tenía una reacción. Cuando están presentes dos reacciones con especies comunes, se influyen una a la otra, la situación es compleja y no se puede analizar simplemente mirando la estequiometría de las reacciones. (Véase también el Problema 6.44, donde se demuestra que el avance de una reacción depende de la elección de la segunda reacción.) Sin embargo, se puede demostrar que, sin importar cuántas reacciones tienen lugar en el sistema de gases ideales, un aumento isotérmico de presión siempre da lugar a un desplazamiento hacia un menor n_{tot} y un V más pequeño.

Otros desplazamientos extraños en sistemas con varias reacciones (por ejemplo, una dilución que da lugar a precipitación) se analizan en las referencias del artículo I. Nagypál et al., *Pure Appl. Chem.*, **70**, 583 (1998).

RESUMEN

El potencial químico de un gas i a la presión parcial P_i en una mezcla de gases ideales es $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ)$, donde $\mu_i^\circ(T)$, el potencial químico de i en su estado estándar, es igual a $G_{m,i}^\circ(T)$, la energía de Gibbs molar del gas puro i a $P^\circ \equiv$ $\equiv$ 1 bar y la temperatura T.

Para la reacción entre gases ideales $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$, el empleo de esta expresión para μ_i en la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ conduce a $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$, siendo $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$ y la constante de equilibrio estándar $K_P^\circ \equiv \Pi_i (P_{i,eq}/P^\circ)^{\nu_i}$ es sólo función de T. La dependencia de la constante de equilibrio estándar con la temperatura viene dada por $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$.

En este capítulo se han considerado, entre otros, los siguientes tipos importantes de cálculos de equilibrio entre gases ideales:

- El cálculo de K_μ° y ΔG° a partir de la composición observada en el equilibrio.
- El cálculo de K_P° a partir de ΔG° utilizando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$.
- El cálculo de la composición en el equilibrio a partir de K_P° y de la composición inicial en condiciones de T y P constantes o de T y V constantes.
- El cálculo de $K_{P_2}^\circ$ a T_2 a partir de $K_{P_1}^\circ$ a T_1, utilizando $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$.
- El cálculo de ΔH°, ΔG° y ΔS° a partir de los datos de K_P° frente a T utilizando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ para obtener ΔG°, $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ para obtener ΔH°, y $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ para obtener ΔS°.

LECTURA ADICIONAL

Denbigh, cap. 4; *Zemansky y Dittman*, cap. 15; *De Heer*, caps. 19 y 20.

PROBLEMAS

Sección 6.1

6.1. Utilice la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ para calcular ΔG cuando 3,00 moles de un gas ideal puro sufren un proceso isotérmico en el que la presión se reduce desde 2,00 bares a 1,00 bar a la temperatura de 400 K.

6.2. ¿Verdadero o falso? (*a*) El potencial químico de un gas ideal i en una mezcla de gases ideales a la temperatura T y con presión parcial P_i es igual al potencial químico del gas i puro a temperatura T y presión P_i. (*b*) μ de un gas ideal puro tiende a $-\infty$ cuando $P \to 0$ y tiende a $+\infty$ cuando $P \to$ $\to \infty$. (*c*) La entropía de una mezcla de N_2 y O_2 gaseosos (supuestos ideales) es igual a la suma de las entropías de los gases puros, cada uno a la misma temperatura y volumen que la mezcla.

Sección 6.2

6.3. Para la reacción en fase gaseosa $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$, se estudió una mezcla en equilibrio a 1000 K y 1767 torr, observando las siguientes fracciones molares: $x_{SO_2} = 0{,}310$, $x_{O_2} =$ $= 0{,}250$ y $x_{SO_3} = 0{,}440$. (*a*) Calcule K_P° y ΔG° a 1000 K, suponiendo que los gases tienen comportamiento ideal. (*b*) Calcule K_P a 1000 K. (c) Calcule K_c° a 1000 K.

6.4. Un experimentador introduce 15,0 milimoles de A y 18,0 milimoles de B en un recipiente. Éste se calienta hasta 600 K, con lo cual se establece el equilibrio en fase gaseosa $A + B \rightleftharpoons 2C + 3D$. La mezcla de equilibrio tiene una presión de 1085 torr y contiene 10,0 milimoles de C. Calcule K_P° y ΔG° a 600 K, suponiendo comportamiento ideal.

6.5. En un recipiente de 1055 cm^3 se hizo el vacío, y a continuación se introdujeron en el mismo 0,01031 moles de NO y 0,00440 moles de Br_2; en estas condiciones se estableció el equilibrio $2NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2NOBr(g)$ a la temperatura de 323,7 K y se midió una presión final de 231,2 torr. Calcule K_P° y ΔG° a 323,7 K, suponiendo comportamiento de gas ideal. (*Sugerencia*: Calcule n_{tot}.)

6.6. La reacción $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ tiene una constante de equilibrio $K_P^\circ = 3 \times 10^{-6}$ a 4000 K. A esta temperatura, cierta mezcla gaseosa presenta las siguientes presiones parciales: $P_{N_2} = 720$ torr; $P_N = 0{,}12$ torr y $P_{He} = 320$ torr. ¿Se encuentra esta mezcla en equilibrio químico? Si no lo está, ¿aumentará o disminuirá la cantidad de $N(g)$ cuando el sistema tienda hacia el equilibrio a 4000 K, manteniendo el volumen constante?

6.7. Deduzca la Ecuación (6.27) que relaciona K_x y K_P°.

6.8. Calcule $\Pi_{j=1}^{4} j(j+1)$.

6.9. ¿Verdadero o falso para reacciones entre gases ideales? (*a*) K_P° siempre es adimensional. (*b*) K_P siempre es adimensional. (*c*) K_P nunca es adimensional. (*d*) K_P° para la reacción inversa es la misma pero con signo cambiado que K_P° para la reacción directa. (*e*) K_P° para la reacción inversa es la inversa de K_P° para la reacción directa. (*f*) Multiplicar por dos los coeficientes estequiométricos multiplica por dos K_P°. (*g*) Multiplicar por dos los coeficientes eleva al cuadrado K_P°. (*h*) K_P° para una reacción concreta es función de la temperatura pero es independiente de la presión y de la composición inicial de la mezcla reactiva.

Sección 6.3

6.10. Para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, se determinó a partir de medidas de la composición de equilibrio una constante $K_P^\circ = 0{,}144$ a 25,0 °C, mientras que $K_P^\circ = 0{,}321$ a 35,0 °C. Calcule ΔH°, ΔS° y ΔG° a 25 °C para esta reacción. Indique cualquier suposición que necesite hacer. No utilice los datos del Apéndice.

6.11. Para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, las constantes de equilibrio observadas en función de T (a partir de medidas de mezclas en equilibrio a presiones bajas) son:

K_P°	0,245	1,99	4,96	9,35
T/K	485	534	556	574

(*a*) Utilizando *exclusivamente* estos datos, calcule ΔH°, ΔG° y ΔS° a 534 K para esta reacción. (*b*) Repita los cálculos a 574 K.

6.12. Para la reacción entre gases ideales $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, utilice los datos del Apéndice para estimar K_P° a 400 K; suponga que ΔH° es independiente de T.

6.13. La reacción entre gases ideales $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$ a 600 K tiene $\Delta H^\circ = 217{,}9$ kJ/mol, $\Delta S^\circ = 242{,}5$ J/(mol K) y $\Delta G^\circ = 72{,}4$ kJ/mol. Estime la temperatura a la cual $K_P^\circ = 26$ para esta reacción. Indique las aproximaciones realizadas.

6.14. Para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ en el intervalo de temperaturas entre 298 y 900 K,

$$K_P^\circ = a(T/\text{K})^b e^{-c/(T/\text{K})}$$

donde $a = 1{,}09 \times 10^{13}$, $b = -1{,}304$ y $c = 7307$. (*a*) Deduzca expresiones para ΔG°, ΔH°, ΔS° y ΔC_P° en función de T para esta reacción. (*b*) Calcule ΔH° a 300 y a 600 K.

6.15. Complete el trabajo del apartado (*b*) en el Ejemplo 6.2 de la Sección 6.3 de la siguiente forma. Demuestre que si se supone que ΔC_P° es independiente de T, entonces

$$\ln \frac{K_P^\circ(T_2)}{K_P^\circ(T_1)} \approx \frac{\Delta H^\circ(T_1)}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{\Delta C_P^\circ(T_1)}{R}\left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1\right)$$

Utilice esta ecuación y los datos del Apéndice para estimar $K_{P,600}^\circ$ en la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.

6.16. (*a*) Sustituyendo T_2 por T y considerando T_1 como una temperatura fija, se puede escribir la ecuación aproximada (6.39) en la forma $\ln K_P^\circ(T) \approx -\Delta H^\circ/RT + C$, siendo C una constante igual a $\ln K_P^\circ(T_1) + \Delta H^\circ/RT_1$. Deduzca la siguiente relación exacta:

$$\ln K_P^\circ(T) = -\Delta H_T^\circ/RT + \Delta S_T^\circ/R$$

La deducción es muy corta. (*b*) Utilice la ecuación deducida en el apartado (*a*) y la aproximación de considerar ΔH° y ΔS° independientes de T para deducir la Ecuación (6.39).

6.17. (*a*) Para la reacción $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$, suponga comportamiento de gas ideal y utilice los datos del Apéndice y la expresión de ΔH° calculada en el Ejemplo 5.6 de la Sección 5.5 para deducir una expresión de $\ln K_P^\circ(T)$ que sea válida en el intervalo comprendido entre 300 y 1500 K. (*b*) Calcule K_P° a 1000 K para esta reacción.

6.18. Considere la reacción de disociación entre gases ideales $A \rightleftharpoons 2B$. Para las especies A y B, sabemos que $C_{P,m,A}^\circ = a + bT + cT^2$ y $C_{P,m,B}^\circ = e + fT + gT^2$, siendo a, b, c, e, f y g constantes conocidas; estas ecuaciones son válidas en un intervalo de temperaturas entre T_1 y T_2. Más aún, suponga que conocemos $\Delta H_{T_1}^\circ$ y $K_P^\circ(T_1)$. Encuentre una expresión para $\ln K_P^\circ(T)$ válida entre T_1 y T_2.

6.19. Demuestre que, en una reacción entre gases ideales,

$$\frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

6.20. Demuestre que, en una reacción entre gases ideales,

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \qquad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta n/\text{mol}}{P}$$

6.21. ¿Verdadero o falso? (*a*) Si ΔH° es positivo, entonces K_P° debe aumentar cuando T aumenta. (*b*) Para una reacción entre gases ideales, ΔH° debe ser independiente de T.

Sección 6.4

6.22. Cierta mezcla gaseosa, mantenida a una temperatura constante de 395 °C, tiene las siguientes presiones parciales iniciales: $P(Cl_2) = 351{,}4$ torr; $P(CO) = 342{,}0$ torr; $P(COCl_2) = 0$. En el equilibrio, la presión total tiene un valor de 439,5 torr. El volumen V se mantiene constante.

Calcule K_P° a 395 °C para la reacción $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$. [El $COCl_2$ (fosgeno) se utilizó como gas venenoso durante la primera guerra mundial.]

6.23. Suponga que se introducen 1,00 moles de CO_2 y 1,00 moles de COF_2 en un recipiente muy grande a 25 °C y que se añade un catalizador para la reacción en fase gaseosa $2COF_2 \rightleftharpoons CO_2 + CF_4$. Utilice los datos del Apéndice para calcular las cantidades presentes en el equilibrio.

6.24. Para la reacción entre gases ideales $A + B \rightleftharpoons 2C + 2D$, $\Delta G^\circ_{500} = 1250$ cal mol^{-1}. (*a*) Si se introducen 1,000 moles de A y 1,000 moles de B en un recipiente a 500 K y se mantiene P constante en 1200 torr, calcule las cantidades en el equilibrio. (*b*) Si se introducen 1,000 moles de A y 2,000 moles de B en un recipiente a 500 K, manteniendo P constante en 1200 torr, calcule las cantidades en el equilibrio.

6.25. Suponga que se introducen 0,300 moles de H_2 y 0,100 moles de D_2 en un recipiente de 2,00 L a 25 °C, junto con un catalizador para la reacción de intercambio isotópico $H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2HD(g)$, siendo $D \equiv {}^2H$ el deuterio. Utilice los datos del Apéndice para calcular la composición en el equilibrio.

6.26. Para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $K_P^\circ = 36$ a 400 K. Calcule las cantidades de todas las especies en el equilibrio si se introducen las siguientes cantidades en un recipiente de 2,00 L a 400 K, junto con un catalizador. (*a*) 0,100 moles de N_2 y 0,300 moles de H_2. (*Sugerencia*: Se puede evitar la resolución de una ecuación de grado cuatro en esta parte del problema.) (*b*) 0,200 moles de N_2, 0,300 moles de H_2 y 0,100 moles de NH_3.

6.27. Para la reacción en fase gaseosa $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, un sistema cerrado contiene inicialmente 4,50 moles de N_2, 4,20 moles de H_2 y 1,00 moles de NH_3. Determine los valores máximo y mínimo en el equilibrio de cada una de las cantidades siguientes: ξ; n_{N_2}; n_{H_2}; n_{NH_3}.

6.28. (*a*) Para la reacción entre gases ideales $A \rightleftharpoons 2B$ que alcanza el equilibrio a T y P constantes, demuestre que $K_P^\circ = [x_B^2/(1 - x_B)]\,(P/P^\circ)$, donde x_B es la fracción molar en el equilibrio. (*b*) Utilice el resultado de (*a*) para demostrar que $x_B = \frac{1}{2}[(z^2 + 4z)^{1/2} - z]$, donde $z \equiv K_P^\circ P^\circ/P$. (*c*) Un sistema formado inicialmente por 0,200 moles de O_2 alcanza el equilibrio a 5000 K y 1,50 bares. Calcule las fracciones molares en el equilibrio y los moles de O_2 y O, si $K_P^\circ = 49{,}3$ para la reacción $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ a 5000 K. (*d*) Calcule las fracciones molares en el equilibrio en una mezcla reactiva de los gases NO_2 y N_2O_4 a 25 °C y 2,00 atm. Utilice los datos del Apéndice.

6.29. Para la reacción $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, $K_P^\circ = 3{,}42$ a 727 °C. Si se introducen 2,65 milimoles de SO_2, 3,10 milimoles de O_2 y 1,44 milimoles de SO_3 en un recipiente vacío de 185 cm^3 mantenido a 727 °C, calcule las cantidades de todas las especies en el equilibrio y la presión final.

6.30. Para la reacción entre gases ideales $A + B \rightleftharpoons C$, disponemos de una mezcla con $n_A = 1{,}000$ moles, $n_B = 3{,}000$ moles y $n_C = 2{,}000$ moles, que se encuentra en equilibrio a 300 K y 1,000 bar de presión. Suponga que la presión se aumenta de forma isotérmica hasta llegar a 2,000 bar; calcule las nuevas cantidades correspondientes al equilibrio.

6.31. Para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, utilice los datos del Apéndice para calcular K_P° a 25 °C y a 500 K. Suponga comportamiento de gas ideal y desprecie la variación de ΔH° con la temperatura. Si partimos de PCl_5 puro, calcule las fracciones molares de todas las especies presentes en el equilibrio a 500 K y 1,00 bar.

6.32. A 400 K, $K_P^\circ = 36$ para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Calcule K_P° a 400 K para las reacciones: (*a*) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$; (*b*) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$.

6.33. Los valores de $\Delta_f G^\circ_{1000}$ en fase gaseosa son 84,31 kcal/mol para el *n*-pentano, 83,64 kcal/mol para el isopentano y 89,21 kcal/mol para el neopentano. Calcule las fracciones molares presentes en una mezcla de estos gases en equilibrio a 1000 K y 0,50 bar.

6.34. Utilice los datos de $\Delta_f G^\circ$ de las tablas NIST-JANAF (Sec. 5.9) para calcular K_P° a 6000 K para la reacción $N(g) \rightleftharpoons N^+(g) + e^-(g)$.

6.35. Suponga que en una reacción entre gases ideales, el error en ΔG°_{300} es de 2,5 kJ/mol. ¿A qué error da lugar en el valor de K_P°?

6.36. A temperaturas elevadas, el vapor de I_2 se encuentra disociado parcialmente en átomos I. Sea P^* la presión de I_2 calculada ignorando la disociación y P la presión observada en realidad. Algunos valores correspondientes a muestras de I_2 son:

T/K	973	1073	1173	1274
P^*/atm	0,0576	0,0631	0,0684	0,0736
P/atm	0,0624	0,0750	0,0918	0,1122

(*a*) Demuestre que las fracciones molares en el equilibrio son $x_I = 2(P - P^*)/P$ y $x_{I_2} = (2P^* - P)/P$. (*b*) Demuestre que $K_P^\circ = 4(P - P^*)^2/(2P^* - P)P^\circ$, siendo $P^\circ \equiv 1$ bar. (*c*) Calcule ΔH° para la reacción $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ a 1100 K.

6.37. Si se denominan K_P^{bar} y K_P^{atm} a los valores de K_P° correspondientes a $P^\circ \equiv 1$ bar y $P^\circ \equiv 1$ atm, respectivamente, demuestre que $K_P^{\text{bar}} = K_P^{\text{atm}} \times (1{,}01325)^{\Delta n/\text{mol}}$.

6.38. Para la reacción entre gases ideales $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, suponga que contamos inicialmente con 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2 en un sistema que se mantiene a P y T constantes, sin que tengamos ningún otro gas en las condiciones iniciales. Sea x el número de moles de N_2 que

reaccionan antes de alcanzar el equilibrio. ($x = \xi_{eq}$.) Demuestre que

$$x = 1 - [1 - s/(s + 4)]^{1/2} \qquad \text{siendo } s \equiv (27K_p^\circ)^{1/2}\, P/P^\circ$$

6.39. Cuando la reacción entre gases ideales A + B $\rightleftharpoons$ C + D ha alcanzado el equilibrio, indique si cada una de las siguientes frases debe ser cierta o no (todas las cantidades son valores en el equilibrio). (*a*) $n_C + n_D = n_A + n_B$; (*b*) $P_C + P_D = P_A + P_B$; (*c*) $n_A = n_B$; (*d*) $n_C = n_A$; (*e*) $n_C = n_D$; (*f*) si sólo A y B están presentes inicialmente, entonces $n_C = n_A$; (*g*) si sólo A y B están presentes inicialmente, entonces $n_C = n_D$; (*h*) si sólo A y B están presentes inicialmente, entonces $n_C + n_D = n_A + n_B$; (*i*) $\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$, sea cual sea la composición inicial.

6.40. Si en un sistema cerrado en fase gaseosa todo el N_2 y el H_2 presentes provienen de la disociación del NH_3 de acuerdo a la reacción $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta en cualquier instante de tiempo durante la reacción? (*a*) $x_{N_2} = 3x_{H_2}$; (*b*) $3x_{N_2} = x_{H_2}$; (*c*) ni (*a*) ni (*b*) son necesariamente ciertas.

Sección 6.5

6.41. (*a*) Configure la hoja de cálculo de la Figura 6.9 y calcule la composición de equilibrio a 900 K de este sistema a 0,01, 0,1, 1,0, 10, 30, 100 y 1000 bar. Utilice la hoja de cálculo para representar gráficamente los resultados. (*b*) Modifique la hoja de cálculo de la Figura 6.9 para calcular la composición de equilibrio a 1200 K y 0,20 bar.

6.42. En la hoja de cálculo de la Figura 6.9 se utilizó Solver para conseguir errores relativos muy pequeños en las constantes de equilibrio calculadas. Explique por qué un procedimiento alternativo basado en hacer que Solver tome errores absolutos muy pequeños podría dar lugar a resultados muy poco precisos en ciertas circunstancias.

6.43. Para las reacciones (1) y (2) de (6.47) y la composición inicial de la Figura 6.9, determine los valores máximo y mínimo posibles de ξ_1 y ξ_2 y del número de moles de cada especie. (Estas condiciones se pueden añadir como restricciones.)

6.44. (*a*) Para los cálculos a 0,1 bar que se muestran en la Figura 6.10, calcule ξ_{eq} para las reacciones (1) y (2) de (6.47). (*b*) Suponga que en lugar de las reacciones (1) y (2), describimos el sistema mediante la reacción (1) y la reacción $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, que es la resta de la reacción (1) menos la (2). ¿Cuánto vale ξ_{eq} de la reacción (1) con esta elección?

6.45. (*a*) Para el aire hasta 4000 K, es necesario considerar las reacciones $N_2 \rightleftharpoons 2N$, $O_2 \rightleftharpoons 2O$ y $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$. Suponga que alguien sugiere que habría que incluir también las reacciones $N + O \rightleftharpoons NO$ y $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$. Demuestre que cada una de estas reacciones puede escribirse como combinación de las tres primeras, por lo que no es necesario incluir estas dos reacciones. (*b*) Los valores de $\Delta_f G^\circ_{4000}$ en las tablas NIST-JANAF para el N(*g*), O(*g*) y NO(*g*) son 210,695, −13,270 y 40,132 kJ/mol, respectivamente. Utilice una hoja de cálculo (o Mathcad, Maple V o Mathematica) para calcular la composición del aire seco a 4000 K y 1 bar. Considere la composición inicial como 0,78 moles de N_2, 0,21 moles de O_2 y 0,01 moles de Ar. Desprecie la ionización del NO. (*c*) Modifique la presión desde 0,001 hasta 1000 bar y represente los resultados.

Sección 6.6

6.46. Para la reacción entre gases ideales $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, establezca si el equilibrio se va a desplazar hacia la derecha, hacia la izquierda o no se desplazará ante cada uno de los siguientes cambios, realizados sobre un sistema en equilibrio a 25 °C. Puede utilizar los datos del Apéndice. (*a*) Se disminuye T a P constante. (*b*) Se disminuye V a T constante. (*c*) Se elimina parte del PCl_5 a T y V constantes. (*d*) Se añade He(*g*) a T y V constantes. (*e*) Se añade He(*g*) a T y P constantes.

6.47. Suponga que se aumenta la temperatura, a volumen constante, de una mezcla de gases ideales en equilibrio químico. ¿En qué condiciones se desplaza el equilibrio hacia la derecha? (*Sugerencia*: Utilice el resultado de un problema anterior en este mismo capítulo.)

6.48. (*a*) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial n_j}\right)_{n_{i\neq j}} = \frac{1}{Q_x}\left(\frac{\partial Q_x}{\partial n_j}\right)_{n_{i\neq j}} = \frac{v_j - x_j \Delta n/\text{mol}}{n_j}$$

donde $Q_x \equiv \Pi_i (x_i)^{v_i}$. (*b*) Utilice el resultado del apartado (*a*) para demostrar que la adición de una pequeña cantidad de reactivo j a una mezcla de gases ideales en equilibrio químico, a T y P constantes, desplazará el equilibrio hacia la producción de más j, siempre que se cumplan simultáneamente las dos condiciones siguientes: (1) La especie j aparece en el lado de la reacción en el que la suma de coeficientes estequiométricos es mayor; (2) la fracción molar x_j en el equilibrio es mayor que $v_j/(\Delta n/\text{mol})$. (*c*) Para la reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, ¿en qué condiciones la adición de N_2 a T y P constantes desplaza el equilibrio para producir más N_2? Responda a la misma pregunta para el H_2 y el NH_3. Suponga comportamiento ideal.

6.49. Para la síntesis de amoniaco en fase gaseosa: (*a*) Suponga que un sistema con tres moles de N_2, 1 mol de H_2 y 1 mol de NH_3 está en equilibrio. Si se añaden 0,1 moles de N_2 a T y P constantes, calcule $n(N_2)$ y $x(N_2)$ en la nueva posición de equilibrio. (Puede utilizar el Solver de una hoja de cálculo.) (*b*) Suponga que el sistema está en equilibrio con 2 moles de N_2, 4 moles de H_2 y 4 moles de NH_3. Si se añaden 10 moles de N_2 a T y P constantes, calcule $n(N_2)$ y $x(N_2)$ en la nueva posición de equilibrio.

General

6.50. La síntesis del amoniaco a partir de N_2 y H_2 es una reacción exotérmica. Por tanto, el rendimiento en la producción de amoniaco disminuye al aumentar T. Explique por qué se suele realizar la síntesis del amoniaco a partir de sus elementos (proceso Haber) a la temperatura considerable de 800 K en lugar de a una temperatura inferior. (Haber desarrolló la utilización del Cl_2 como gas venenoso durante la primera guerra mundial. Su esposa, también química, intentó disuadirle para que abandonara este trabajo, pero no lo consiguió. Entonces se suicidó.)

6.51. Para la reacción en fase gaseosa

$$I_2 + \text{ciclopenteno} \rightleftharpoons \text{ciclopentadieno} + 2HI$$

se midieron valores de K_P° en el intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 700 K y se ajustaron por medio de la expresión $\log K_P^\circ = 7{,}55 - (4{,}83 \times 10^3)(K/T)$. Calcule ΔG°, ΔH°, ΔS° y ΔC_P° para esta reacción a 500 K. Suponga comportamiento de gas ideal.

6.52. Cierta reacción de disociación entre gases ideales $A \rightleftharpoons 2B$ tiene $\Delta G^\circ_{1000} = 4000$ J mol^{-1}, por lo que $K_P^\circ = 0{,}6$ a 1000 K. Si se introduce A puro en un recipiente a 1000 K y 1 bar, en el que se mantienen constantes T y P, el gas A se disociará parcialmente, obteniéndose algo de gas B. El razonamiento que algunos presentan es el siguiente: «La segunda ley de la termodinámica nos dice que un proceso con $\Delta G > 0$ en un sistema cerrado, a T y P constantes, está prohibido [Ec. (4.16)]. La variación de energía libre de Gibbs estándar en la reacción $A \rightleftharpoons 2B$ es positiva. Por tanto, la disociación de A para dar B, a P y T constantes, da lugar a un aumento de G, y está prohibida. Entonces, si el gas A se mantiene a 1000 K y 1 bar, no se disociará para dar B». Señale dónde está la falsedad de este razonamiento.

6.53. Una mezcla de reacción entre gases ideales se encuentra en un baño a temperatura constante. Señale si cada uno de los siguientes factores modifica el valor de K_P°. (*a*) La adición de un reactivo. (*b*) La adición de un gas inerte. (*c*) El cambio en la presión, para una reacción con $\Delta n \neq 0$. (*d*) El cambio de la temperatura del baño.

6.54. Suponga que tenemos una mezcla de gases ideales, que reaccionan de acuerdo al esquema $A + B \rightleftharpoons C + 2D$. La mezcla se mantiene a T constante y a una presión (total) constante de 1 bar. Supongamos que reacciona 1 mol de A. (*a*) ¿Son iguales ΔH por mol de reacción observado y ΔH° de la reacción? (*b*) ¿Son iguales ΔS por mol de reacción observado y ΔS°? (*c*) ¿Son iguales ΔG por mol de reacción observado y ΔG°?

6.55. Suponga que la presión estándar se hubiera escogido como 1000 torr en lugar de 1 bar. Con esta definición, ¿cuáles serían los valores de K_P y K_P° a 25 °C para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$? Utilice los datos del Apéndice.

6.56. Para la reacción *cis*-EtHC=CHPr(g) $\rightleftharpoons$ *trans*-EtHC=CHPr(g) (donde Et representa al C_2H_5 y Pr al $CH_3CH_2CH_2$), $\Delta H^\circ_{300} = -0{,}9$ kcal/mol, $\Delta S^\circ_{300} = 0{,}6$ cal/(mol K) y $\Delta C^\circ_{P,300} = 0$. [K. W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 504 (1967).] Suponga que $\Delta C_P^\circ = 0$ para toda temperatura mayor que 300 K, de forma que ΔH° y ΔS° permanecen constantes cuando T aumenta. (*a*) ¿Qué isómero aumenta su cantidad en el equilibrio al aumentar T? (*b*) En el límite de T muy alta, ¿qué isómero se encuentra presente en mayor cantidad? (*c*) Explique cualquier contradicción aparente entre las respuestas de los apartados (*a*) y (*b*). (*d*) Para esta reacción, diga si cada una de las propiedades siguientes aumenta o disminuye cuando T aumenta: ΔG°, K_P° y $\Delta G^\circ/T$. (*e*) ¿Es posible que en una misma reacción aumente ΔG° con T cuando al mismo tiempo también K_P° aumenta con T?

6.57. Sean una serie de puntos (x_i, y_i), con $i = 1, \ldots, n$, para los cuales queremos calcular la pendiente m y la ordenada en el origen b de la recta $y = mx + b$ que mejor ajusta los datos. Suponemos que (1) no existe error significativo en los valores de las abscisas x_i; (2) las medidas de las ordenadas y_i tienen todas aproximadamente la misma precisión; (3) los errores en los valores de y_i se encuentran distribuidos aleatoriamente de acuerdo a una ley de distribución normal. Con estas suposiciones, se puede demostrar que los mejores valores de m y b se calculan minimizando la suma de los cuadrados de las desviaciones existentes entre los valores experimentales y_i y los valores calculados de y. Demuestre que la minimización de $\Sigma_i (y_i - mx_i - b)^2$ (haciendo que las derivadas parciales $\partial I/\partial m$ y $\partial I/\partial b$ del sumatorio sean iguales a cero) conduce a las expresiones $mD = n\Sigma_i x_i y_i - \Sigma_i x_i \Sigma_i y_i$ y $bD = \Sigma_i x_i^2 \times \Sigma_i y_i - \Sigma_i x_i \Sigma_i x_i y_i$, donde $D \equiv n\Sigma_i x_i^2 - (\Sigma_i x_i)^2$. La condición (1) suele cumplirse en química física porque las abscisas x_i son magnitudes como la inversa de la temperatura o el tiempo, y estas cantidades se miden fácilmente de forma precisa. Sin embargo, la condición (2) no suele cumplirse porque los valores de y_i corresponden a magnitudes como $\ln K_P^\circ$, y son los valores de K_P° los que se han medido y los que tienen la misma precisión. Por eso, no ponga una fe exagerada en las magnitudes calculadas por ajuste de mínimos cuadrados.

6.58. Considere la reacción entre gases ideales $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, que se lleva a cabo a T y P constantes, con $T = 500$ K y $P = 4$ bares, y con composición inicial $n_{N_2} = 1$ mol, $n_{H_2} = 3$ moles, $n_{NH_3} = 0$. (*a*) Exprese las fracciones molares en función del avance de la reacción ξ. (*b*) Utilice las frases en cursiva al final de la Sección 6.1 y la Ecuación (6.4) de μ_i para expresar G y H de la mezcla de reacción en función de los μ_i°, ξ, P, T y las $H^\circ_{m,i}$. (*c*) Los valores de $G^\circ_{m,i} = \mu_i^\circ$ (Sec. 5.8) a 500 K son −97,46 kJ/mol para el N_2, −66,99 kJ/mol para el H_2 y −144,37 kJ/mol para el NH_3. Los valores de $H^\circ_{m,i}$ (Sec. 5.4) a 500 K son 5,91 kJ/mol para el N_2, 5,88 kJ/mol para el H_2 y −38,09 kJ/mol para el NH_3. Calcule G y H para la mezcla de reacción cuando ξ vale 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. A continuación, utilice $G = H - TS$ para

calcular TS. Compare sus resultados con la Figura 6.8. El apartado (*c*) es mucho más divertido si se hace en un ordenador o en una calculadora programable.

6.59. Proponga un ejemplo concreto de una reacción entre gases ideales para la cual (*a*) la posición del equilibrio es independiente de la presión; (*b*) la posición del equilibrio es independiente de la temperatura.

6.60. (*a*) Proponga un ejemplo concreto de una mezcla de reacción en fase gaseosa en la cual la fracción molar de uno de los reactivos aumenta cuando la reacción avanza ligeramente hacia la derecha. Si no se le ocurre ningún ejemplo, vea el apartado (*b*) de este problema. (*b*) Para una mezcla reactiva que sólo contiene gases que participan en la reacción, utilice $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ y $dn_i = \nu_i\, d\xi$ [Ec. (4.97)] para demostrar que un cambio infinitesimal dx_i en la fracción molar del gas i debido a un cambio $d\xi$ en el avance de la reacción viene dado por $dx_i = n_{\text{tot}}^{-1}[\nu_i - x_i(\Delta n/\text{mol})]\, d\xi$.

6.61. Rodolfo afirma que la ecuación $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ demuestra que el signo de ΔH° determina si K_P° aumenta o disminuye cuando T aumenta. Mimí afirma que las ecuaciones $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ y $d\,\Delta G^\circ/dT = -\Delta S^\circ$ demuestran que el signo de ΔS° determina si K_P° aumenta o disminuye cuando T aumenta. ¿Quién tiene razón? ¿Qué error cometió la persona equivocada?

6.62. ¿Cuál de las siguientes magnitudes no puede ser nunca negativa? (*a*) $\Delta_r G^\circ$; (*b*) K_P°; (*c*) $\Delta_f G^\circ$; (*d*) ξ_{eq}.

6.63. ¿Verdadero o falso? (*a*) Si $\Delta G^\circ > 0$, es imposible que aparezca ni rastro de productos, cuando la reacción se lleva a cabo a T y P constantes en un sistema cerrado capaz de realizar únicamente trabajo P-V. (*b*) En un sistema cerrado con trabajo P-V únicamente, G siempre alcanza un mínimo en el equilibrio. (*c*) Si aumenta la presión parcial P_i en una mezcla de gases ideales que se mantiene a T constante, entonces aumenta μ_i en la mezcla. (*d*) La adición de un gas reactivo a una mezcla de reacción entre gases ideales desplaza siempre el equilibrio en el sentido en que se consuma parte del gas añadido. (*e*) En un sistema cerrado, S alcanza siempre un máximo en el equilibrio. (*f*) Es posible que la entropía de un sistema cerrado descienda apreciablemente en un proceso irreversible. (*g*) $\Pi_{i=1}^n ca_i = c'' \Pi_{i=1}^n a_i$. (*h*) La posición del equilibrio en una reacción entre gases ideales es siempre independiente de la presión. (*i*) ΔG° es función de la presión para una reacción entre gases ideales. (*j*) ΔG° es función de la temperatura para una reacción entre gases ideales. (*k*) Para una reacción entre gases ideales con $\Delta n \neq 0$, el cambio en la definición de la presión del estado estándar de 1 atm a 1 bar cambió el valor de K_P° pero no cambió el valor de K_P. (*l*) Para una reacción entre gases ideales a la temperatura T, $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$. (*m*) El potencial químico μ_i de una sustancia i en una fase es función de T, P y x_i, pero siempre es independiente de las fracciones molares $x_{j\neq i}$. (*n*) El potencial químico μ_i del componente i en una mezcla de gases ideales es función de T, P y x_i, pero siempre es independiente de las fracciones molares $x_{j\neq i}$.

CAPÍTULO

7

EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

Los dos tipos de equilibrio material son el equilibrio químico y el equilibrio de fases (Sec. 4.1). Hemos estudiado el equilibrio químico en reacciones entre gases ideales en el Capítulo 6. Ahora comenzamos el estudio del equilibrio de fases. La condición de equilibrio de fases (4.88) y (4.91) indica que el potencial químico de cada una de las especies debe ser el mismo en cada fase en la que se encuentra presente esa especie.

Los temas principales del Capítulo 7 son la regla de las fases y el equilibrio de fases en sistemas de un componente. La Sección 7.1 deduce la regla de las fases, que nos dice cuántas variables intensivas son necesarias para describir el estado termodinámico de un sistema, al margen de las especificaciones sobre el tamaño de las fases. El resto del Capítulo 7 se restringe a sistemas con un componente, y discute los diagramas de fases para estos sistemas. El diagrama de fases de un sistema de un componente muestra la región de temperatura y presión en la que es estable cada una de las diferentes fases de una sustancia. Como la condición de equilibrio a T y P constantes implica la minimización de la energía de Gibbs G, la fase más estable de una sustancia a T y P dadas es la fase que tenga el valor más pequeño de $G_m = \mu$. (Recuerde que para una sustancia pura, $G_m = \mu$.) La Sección 7.2 analiza las características habituales de los diagramas de fases en sistemas de un componente y la Sección 7.3 deduce la ecuación de Clapeyron, que proporciona las pendientes de las curvas de equilibrio de fases en el diagrama de fases P frente a T de un componente. Las Secciones 7.4 y 7.5 tratan algunas clases especiales de transiciones de fase (sólido-sólido y de orden superior).

El equilibrio de fases y las transiciones de fase aparecen con mucha frecuencia en nuestro entorno, desde la ebullición del agua en una tetera a la fusión de los glaciares en la Antártida. El ciclo del agua con la evaporación, la condensación para formar las nubes y la lluvia desempeña un papel clave en la ecología del planeta. También son numerosas las aplicaciones de las transiciones de fase en el laboratorio y en la industria, e incluyen procesos como la destilación, precipitación, cristalización y adsorción de gases en la superficie de catalizadores sólidos.

Se piensa que el universo experimentó transiciones de fase en sus inicios, mientras se expandía y enfriaba tras el Big Bang (M. J. Rees, *Before the Beginning*, Perseus, 1998, pág. 205), y algunos físicos han especulado con la idea de que el Big Bang que dio lugar al universo fue una transición de fase provocada por fluctuaciones aleatorias en un vacío cuántico preexistente (A. H. Guth, *The Inflationary Universe*, Perseus, 1997, págs. 12-14, y cap. 17).

7.1 LA REGLA DE LAS FASES

Recuerde de la Sección 1.2 que una **fase** es una porción homogénea de un sistema. Un sistema puede tener varias fases sólidas y varias fases líquidas, pero normalmente tiene como mucho una sola fase gaseosa. (Para sistemas con más de una fase gaseosa, véase la Sección 12.7.) En las Secciones 7.2 a 7.5 vamos a considerar el equilibrio de fases en sistemas que tienen un solo componente. Antes de especializarnos en estos sistemas de un componente, queremos contestar la pregunta general de cuántas variables independientes son necesarias para definir el estado de equilibrio de un sistema multifásico, con múltiples componentes.

Para describir el estado de equilibrio de un sistema con varias fases y diversas especies químicas, podemos especificar el número de moles de cada especie en cada una de las fases, además de la temperatura y la presión, T y P. Suponiendo que no existen paredes rígidas o adiabáticas separando las fases, T y P son iguales para todas las fases en equilibrio. Sin embargo, lo que vamos a hacer no será especificar el número de moles, ya que la masa de cada fase del sistema no presenta especial interés. La masa o tamaño de cada fase no afecta la posición del equilibrio de fases, ya que ésta viene determinada por la igualdad de potenciales químicos, que son variables intensivas. (Por ejemplo, en un sistema bifásico compuesto por una disolución acuosa de NaCl y NaCl sólido, a T y P constantes, la concentración de equilibrio del NaCl en la disolución saturada es independiente de la masa de cada fase.) Por lo tanto, vamos a considerar las fracciones molares de las distintas especies en cada fase, en lugar del número de moles. La fracción molar de una especie j en la fase α es $x_j^\alpha \equiv n_j^\alpha / n_{\text{tot}}^\alpha$, siendo n_j^α el número de moles de sustancia j en la fase α y n_{tot}^α el número total de moles de todas las sustancias (j incluida) en la fase α.

Se define el número de **grados de libertad** (o la *varianza*) L de un sistema en equilibrio como el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar su estado intensivo. La especificación del **estado intensivo** de un sistema implica la especificación de su estado termodinámico, a excepción del tamaño de las fases. El estado intensivo de equilibrio se describe especificando las variables intensivas P, T y las fracciones molares en cada una de las fases. Como veremos, no todas estas variables son independientes entre sí.

Para empezar, hacemos dos suposiciones, que eliminaremos posteriormente: (1) No ocurre ninguna reacción química. (2) Todas las especies químicas están presentes en todas las fases.

Sea C el número de especies químicas diferentes presentes en el sistema, y sea F el número de fases presentes. Según la suposición 2, existen C especies químicas en cada fase, y por lo tanto tenemos un total de FC fracciones molares. Añadiendo T y P, tenemos

$$FC + 2 \tag{7.1}$$

variables intensivas para describir el estado intensivo del sistema en equilibrio. Sin embargo, no todas estas $FC + 2$ variables son independientes; existen relaciones entre ellas. En primer lugar, la suma de las fracciones molares en cada fase ha de ser igual a 1:

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \cdots + x_C^\alpha = 1 \tag{7.2}$$

donde x_1^α es la fracción molar de la especie 1 en la fase α, etc. Existe una relación como la (7.2) para cada fase, por lo que tendremos en total F ecuaciones como ésta. Podemos utilizar estas ecuaciones para despejar x_1^α, x_1^β, ..., eliminando de esta forma F variables intensivas.

Además de las relaciones (7.2), tenemos las condiciones de equilibrio. Ya hemos utilizado estas condiciones para los equilibrios térmico y mecánico, al tomar la misma T y la misma P en cada fase. Para el equilibrio material, los potenciales químicos han de cumplir las condiciones del equilibrio de fases siguientes [Ec. (4.88)]:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \cdots \tag{7.3}$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \cdots \tag{7.4}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots \tag{7.5}$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \cdots \tag{7.6}$$

Como hay F fases, (7.3) incluye $F - 1$ signos de igualdad, y por tanto $F - 1$ ecuaciones independientes. Como existen C especies químicas diferentes, hay en total $C(F - 1)$ signos de igualdad en el conjunto de ecuaciones comprendidas entre (7.3) y (7.6). Por lo tanto, tenemos $C(F - 1)$ relaciones independientes entre potenciales químicos. Cada potencial químico es función de T, P y la composición de la fase (Sec. 4.7); por ejemplo, $\mu_1^\alpha = \mu_1^\alpha(T, P, x_1^\alpha, ..., x_C^\alpha)$. De ahí que las $C(F - 1)$ ecuaciones entre (7.3) y (7.6) proporcionen $C(F - 1)$ relaciones simultáneas entre T, P y las fracciones molares, que podemos resolver para despejar $C(F - 1)$ de estas variables, eliminando de esta forma $C(F - 1)$ variables intensivas.

Empezábamos en (7.1) con $FC + 2$ variables intensivas. Eliminamos F de ellas utilizando (7.2) y $C(F - 1)$ más utilizando (7.3) a (7.6). Entonces, el número de variables intensivas independientes (que, por definición, es el número de grados de libertad L) es

$$L = FC + 2 - F - C(F - 1)$$

$$L = C - F + 2 \qquad \text{sin reacciones} \tag{7.7}$$

La Ecuación (7.7) es la **regla de las fases**, deducida por primera vez por Gibbs.

Ahora vamos a prescindir de la suposición 2, permitiendo la posibilidad de que una o más especies químicas pudieran estar ausentes de una o más fases. Un ejemplo es una disolución acuosa saturada de una sal en contacto con la sal sólida pura. Si la especie i se encuentra ausente de la fase δ, el número de variables intensivas se reduce en 1, ya que x_i^δ es idénticamente nula y no es una variable. Sin embargo, el número de relaciones entre variables intensivas también se reduce en 1, ya que eliminamos μ_i^δ del conjunto de ecuaciones entre (7.3) y (7.6). Recuerde que cuando la sustancia i se encuentra ausente de la fase δ, μ_i^δ no tiene por qué igualar al potencial químico de i en las otras fases [Ec. (4.91)]. Por lo

tanto, la regla de las fases (7.7) sigue siendo válida cuando alguna especie no aparece en todas las fases.

EJEMPLO 7.1

La regla de las fases

Calcule L para un sistema compuesto por sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa.

El sistema presenta dos especies químicas (agua y sacarosa), por lo que $C = 2$. El sistema tiene dos fases (la disolución saturada y la sacarosa sólida), por lo que $F = 2$. Por tanto,

$$L = C - F + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Es lógico obtener dos grados de libertad, ya que una vez que se especifican T y P, la fracción molar (o concentración) de sacarosa en la disolución saturada sólo puede tomar un valor.

EJERCICIO. Calcule L para un sistema compuesto por una disolución líquida de metanol y etanol, en equilibrio con una mezcla en fase vapor de metanol y etanol. Escoja de forma razonada cuáles pueden ser las variables intensivas independientes. (*Respuesta*: 2; T y la fracción molar de etanol en la fase líquida.)

Una vez especificado el número L de grados de libertad, cualquier científico puede preparar el sistema y obtener el mismo valor que los demás para las propiedades intensivas medidas en cada fase del sistema. Por ejemplo, una vez especificadas la temperatura y la presión de una disolución saturada de sacarosa en agua, también están fijadas la densidad de la disolución, el índice de refracción, el coeficiente de expansión térmica, la molaridad y la capacidad calorífica específica, pero no lo está el volumen de la disolución.

En ocasiones, los estudiantes cometen el error de considerar que una misma especie química presente en dos fases contribuye en 2 a C. Por ejemplo, suponen que la sacarosa(s) y la sacarosa(ac) son dos especies químicas. A partir de la deducción de la regla de las fases, resulta evidente que una especie química presente en distintas fases contribuye sólo en una unidad a C, el número de especies químicas presentes.

La regla de las fases en sistemas reaccionantes. Vamos a prescindir ahora de la suposición 1 y admitir la posibilidad de que se produzcan reacciones químicas. Por cada reacción química independiente aparece la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ [Ec. (4.98)], donde los μ_i y los ν_i son los potenciales químicos y los coeficientes estequiométricos de las especies reaccionantes. Cada reacción química independiente proporciona una relación entre potenciales químicos, y al igual que las Ecuaciones (7.3) a (7.6), cada una de estas relaciones se puede utilizar para eliminar una variable entre T, P y las fracciones molares. Si el número de reacciones químicas independientes es r, entonces el número de variables intensivas independientes se reduce en r, y la regla de las fases (7.7) se convierte en

$$L = C - F + 2 - r \tag{7.8}$$

Al decir reacciones químicas independientes, queremos dejar claro que ninguna reacción se puede escribir como combinación de las demás (Sec. 6.5).

Además de las relaciones correspondientes a los equilibrios químicos, pueden existir otras restricciones en el número de variables intensivas de un sistema. Por ejemplo, suponga que tenemos un sistema en fase gaseosa que contenga sólo NH_3; a continuación añadimos un catalizador para establecer el equilibrio $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$, sin añadir N_2 ni H_2 desde el exterior. Como todo el N_2 y el H_2 proceden de la disociación del NH_3, debemos encontrar $n_{H_2} = 3n_{N_2}$ y $x_{H_2} = 3x_{N_2}$. Esta condición estequiométrica establece una relación adicional entre las variables intensivas, además de la relación de equilibrio $2\mu_{NH_3} = \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}$. En disoluciones iónicas, la condición de neutralidad eléctrica impone una relación adicional de este tipo.

Si, además de las r condiciones de equilibrio químico de la forma $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$, existen a relaciones adicionales entre las fracciones molares debidas a condiciones estequiométricas o de electroneutralidad, el número de grados de libertad L se reduce en a, y la regla de las fases (7.8) pasa a ser

$$L = C - F + 2 - r - a \qquad \textbf{(7.9)*}$$

siendo C el número de especies químicas, F el número de fases, r el número de reacciones químicas independientes y a el número de restricciones adicionales.

Se puede recuperar la forma simple de (7.7) para la regla de las fases definiendo el número de **componentes independientes** C_{ind} como

$$C_{ind} \equiv C - r - a \qquad (7.10)$$

Entonces, la Ecuación (7.9) queda

$$L = C_{ind} - F + 2 \qquad \textbf{(7.11)*}$$

En muchos libros, C_{ind} se denomina simplemente número de componentes.

EJEMPLO 7.2

La regla de las fases

Para una disolución acuosa del ácido débil HCN, escriba las condiciones de equilibrio químico y calcule L y C_{ind}.

El sistema presenta cinco especies químicas: H_2O, HCN, H^+, OH^- y CN^-, por lo que $C = 5$. Las dos reacciones independientes $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ y $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ dan dos condiciones de equilibrio: $\mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-}$ y $\mu_{HCN} = \mu_{H^+} + \mu_{CN^-}$. El sistema tiene $r = 2$. Además, se cumple la condición de electroneutralidad $n_{H^+} = n_{CN^-} + n_{OH^-}$; dividiendo por n_{tot} se obtiene la relación entre fracciones molares $x_{H^+} = x_{CN^-} + x_{OH^-}$ (véase también el Problema 7.6). Por lo tanto, $a = 1$. La regla de las fases (7.9) da

$$L = C - F + 2 - r - a = 5 - 1 + 2 - 2 - 1 = 3$$

$$C_{ind} = C - r - a = 5 - 2 - 1 = 2$$

El resultado $L = 3$ es lógico, ya que una vez especificadas las tres variables intensivas T, P y fracción molar de HCN, el resto de las fracciones molares se pueden calcular utilizando las constantes de equilibrio de disociación del H_2O y del HCN. Lo más conveniente es considerar que los dos componentes independientes son el H_2O y el HCN.

EJERCICIO. Calcule L y C_{ind} para (*a*) una disolución acuosa de HCN y KCN; (*b*) una disolución acuosa de HCN y KCl; (*c*) una disolución acuosa del ácido diprótico débil H_2SO_3. [*Respuestas*: (*a*) 4, 3; (*b*) 4, 3; (*c*) 3, 2.]

EJEMPLO 7.3

La regla de las fases

Calcule L en un sistema constituido por $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$, cuando todo el CaO y el CO_2 proceden de la reacción $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + + CO_2(g)$.

Una fase es una porción homogénea de un sistema, y este sistema tiene tres fases: $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$. El sistema tiene tres especies químicas. Existe una condición de equilibrio químico, $\mu_{CaCO_3(s)} = \mu_{CaO(s)} + \mu_{CO_2(g)}$, con lo cual $r = 1$. ¿Existen restricciones adicionales sobre las fracciones molares? Es cierto que el número de moles de $CaO(s)$ debe ser igual al número de moles de CO_2: $n_{CaO(s)} = n_{CO_2(g)}$. Sin embargo, esta ecuación no se puede convertir en una relación entre las fracciones molares de cada fase, y por lo tanto no proporciona una relación adicional entre variables intensivas. Entonces

$$C_{ind} = C - r - a = 3 - 1 - 0 = 2$$
$$L = C_{ind} - F + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

El valor $L = 1$ es lógico, ya que una vez elegida T, la presión del CO_2 gaseoso en equilibrio con el $CaCO_3$ también está fijada por la condición de equilibrio químico, y por lo tanto la presión P del sistema es fija.

EJERCICIO. Calcule C_{ind} y L para una mezcla en fase gaseosa de O_2, O, O^+ y e^-, donde todo el O procede de la disociación del O_2, mientras que O^+ y e^- proceden de la ionización del O. Indique la elección más razonable de las variables intensivas independientes. (*Respuesta*: 1, 2; T y P.)

En los casos dudosos, en lugar de emplear (7.9) o (7.11), suele ser mejor empezar haciendo una lista con las variables intensivas y a continuación otra con todas las relaciones restrictivas independientes existentes entre ellas. La diferencia da L. Por ejemplo, en el caso del sistema $CaCO_3$—CaO—CO_2 que acabamos de ver, las variables intensivas son T, P y las fracciones molares en cada fase. Como todas las fases son puras, sabemos que en cada una de ellas las fracciones molares de $CaCO_3$, CaO y CO_2 son 0 ó 1; por tanto, las fracciones molares tienen valores fijos, y no son variables. Existe una relación independiente entre variables intensivas, que es la condición de equilibrio químico ya mencionada. Resulta

$L = 2 - 1 = 1$. Conociendo L, podemos calcular a continuación C_{ind} de (7.11), si es que se desea conocer su valor.

En la ecuación de Gibbs (4.78) para una fase, $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_i \mu_i dn_i$, el sumatorio se extiende a todas las especies químicas existentes en la fase. Si la fase se encuentra en equilibrio químico, se puede demostrar que esta ecuación sigue siendo válida cuando la suma se extiende únicamente a los componentes independientes de la fase; véase el Problema 7.53. Este es un resultado muy útil, ya que con frecuencia no se conoce la naturaleza o las cantidades de alguna de las especies presentes en la fase. Por ejemplo, en una disolución el soluto puede encontrarse solvatado por un número desconocido de moléculas de disolvente, y el disolvente a su vez puede encontrarse disociado o asociado en una extensión desconocida. A pesar de estas reaccones, en las que aparecen especies nuevas, sólo se necesita extender la suma $\Sigma_i \mu_i dn_i$ a los dos componentes independientes, el soluto y el disolvente, y evaluar dn del soluto y del disolvente ignorando la solvatación, la disociación y la asociación.

Fíjese en las restricciones siguientes a la hora de aplicar la regla de las fases (7.9). No deben existir paredes entre las fases. Hemos igualado la temperatura de las fases, la presión de las fases y los potenciales químicos de cada componente en las fases. Estas igualdades no tienen por qué mantenerse si existen paredes adiabáticas, rígidas o impermeables separando las fases. El sistema sólo debe ser capaz de realizar trabajo de tipo P-V. Si, por ejemplo, es posible realizar trabajo eléctrico sobre el sistema mediante la aplicación de un campo eléctrico, entonces la intensidad del campo eléctrico es una variable intensiva adicional, cuyo valor debe especificarse para que el estado del sistema quede definido. Para sistemas que contienen un par de isómeros ópticos, pueden aparecer excepciones a la regla de las fases [J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5771 (1980)].

7.2 EQUILIBRIO DE FASES PARA SISTEMAS DE UN COMPONENTE

En el resto de este capítulo vamos a centrarnos en el equilibrio de fases en sistemas con un solo componente independiente. (El Capítulo 12 se ocupa del equilibrio de fases en sistemas multicomponentes.) Nos vamos a ocupar en este capítulo de las sustancias puras.

Un ejemplo es un sistema monofásico de agua líquida pura. Ignorando la disociación del H_2O, podemos afirmar que existe una única especie presente ($C = 1$) y que no existen reacciones o restricciones adicionales ($r = 0$, $a = 0$); por lo tanto, $C_{ind} = 1$ y $L = 2$. Si tenemos en cuenta la disociación $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, el sistema tiene tres especies químicas ($C = 3$), una condición de equilibrio químico [$\mu(H_2O) = \mu(H^+) + \mu(OH^-)$] y una condición de electroneutralidad o estequiometría [$x(H^+) = x(OH^-)$]. Entonces, $C_{ind} = 3 - 1 - 1 = 1$ y $L = 2$. Por eso, tanto si tenemos en cuenta la disociación como si prescindimos de ella, el sistema tiene un componente independiente y 2 grados de libertad (la temperatura y la presión).

Con $C_{ind} = 1$, la regla de las fases (7.11) queda

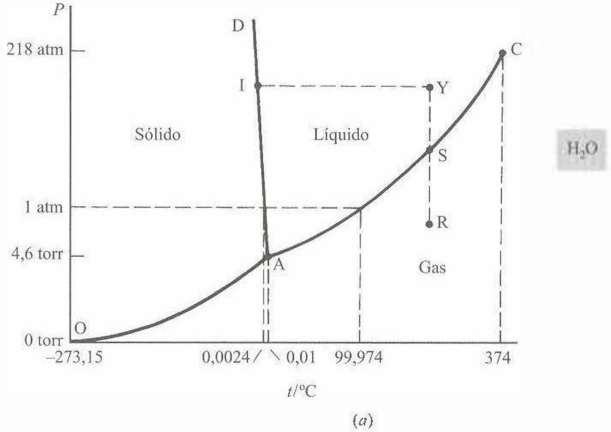
$$L = 3 - F \qquad \text{para } C_{ind} = 1$$

Si $F = 1$, entonces $L = 2$; si $F = 2$, $L = 1$, y si $F = 3$, $L = 0$. El valor máximo de L es 2. Para un sistema de un componente, su estado intensivo viene descrito al especificarse un máximo de dos variables intensivas. Podemos representar cualquier

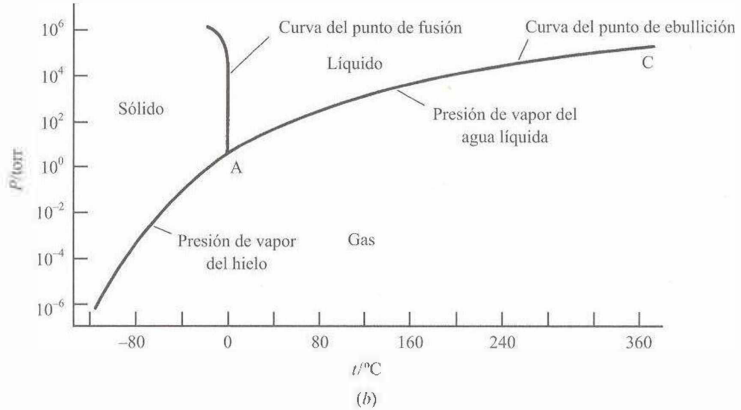
estado intensivo de un sistema de un componente mediante un punto en un diagrama bidimensional de P frente a T, en el que cada punto corresponde a valores definidos de T y P. Este diagrama se denomina **diagrama de fases**.

En la Figura 7.1 se muestra el diagrama de fases P-T del agua pura. Las regiones de una fase son las superficies abiertas. En ellas $F = 1$ y existen 2 grados de libertad, ya que para describir el estado intensivo es necesario definir tanto P como T.

A lo largo de las líneas (con excepción del punto A) encontramos dos fases en equilibrio. Por lo tanto, $L = 1$ a lo largo de las líneas. Por ejemplo, con líquido y vapor en equilibrio, podemos modificar T en cualquier punto a lo largo de la línea AC, pero una vez elegido el valor de T, entonces P, la **presión de vapor (de equilibrio)** del agua líquida a la temperatura T, también está fijada. Se define el **punto de ebullición** de un líquido a una presión dada P como la temperatura a la cual su presión de vapor de equilibrio es igual a P. El **punto de ebullición normal** es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a 1 atm. *La línea AC proporciona el punto de ebullición del agua en función de la presión.* El punto de ebullición normal del H_2O no es exactamente 100 °C (véase la Sección 1.5). Si se considera T como la variable independiente, *la línea AC pro-*



(*a*)



(*b*)

FIGURA 7.1
Diagrama de fases del H_2O a presiones bajas y moderadas. (*a*) Esquema del diagrama. (*b*) Representación exacta del diagrama. La escala vertical es logarítmica. (El diagrama de fases del H_2O a presiones elevadas se muestra en la Figura 7.9*b*.)

porciona la presión de vapor del agua líquida en función de la temperatura. La Figura 7.1 muestra que el punto de ebullición a una presión dada es la temperatura máxima a la que puede existir el líquido de forma estable a esa presión.

El cambio que se hizo en 1982 de la presión del estado termodinámico estándar de 1 atm a 1 bar no afectó a la definición de la presión correspondiente al punto de ebullición normal, que sigue siendo 1 atm.

El punto A es el **punto triple**. En este punto, el sólido, el líquido y el vapor se encuentran en equilibrio mutuo, y $L = 0$. Como no existen grados de libertad, el punto triple aparece a valores definidos de T y P. Recuerde que el punto triple del agua se utiliza como temperatura de referencia en la escala termodinámica de temperaturas. Por definición, la temperatura del punto triple del agua es exactamente 273,16 K. Se ha determinado que la presión del punto triple del agua es 4,585 torr. La definición actual de la escala Celsius t es $t \equiv T - 273{,}15°$ [Ec. (1.16)]. Así que la temperatura del punto triple del agua es exactamente 0,01 °C.

Se define el **punto de fusión** de un sólido a una presión dada P como la temperatura a la que el sólido y el líquido se encuentran en equilibrio a la presión P. La línea AD de la Figura 7.1 es la línea del equilibrio sólido-líquido para el H_2O, y proporciona el punto de fusión del hielo en función de la presión. Fíjese que el punto de fusión del hielo disminuye ligeramente al aumentar la presión. El **punto de fusión normal** de un sólido es el punto de fusión para $P = 1$ atm. Para el agua, el punto de fusión normal es 0,0024 °C. El punto de hielo (Secs. 1.3 y 1.5), que aparece a 0,0000 °C, es la temperatura de equilibrio entre el hielo y el agua líquida *saturada de aire* a 1 atm de presión. La temperatura de equilibrio del hielo con el agua líquida *pura* a 1 atm de presión es 0,0024 °C. (El N_2 y el O_2 disueltos rebajan el punto de congelación con relación al del agua pura; véase la Sección 12.3.) Para una sustancia pura, el **punto de congelación** del líquido a una presión dada es igual al punto de fusión del sólido.

A lo largo de la línea OA existe equilibrio entre el sólido y el vapor. Cuando se calienta el hielo a una presión inferior a 4,58 torr, sublimará a vapor en lugar de fundirse a líquido. *La línea OA es la curva de presión de vapor del sólido.* La mecánica estadística demuestra que la presión de vapor de un sólido tiende a cero cuando $T \rightarrow 0$ (Prob. 24.42), por lo que la línea sólido-vapor de un diagrama de fases P-T pasa por el origen (el punto $P = 0$, $T = 0$).

Suponga que se introduce agua líquida en un recipiente cerrado provisto de un pistón, que el sistema se calienta hasta 300 °C y que su presión se ajusta a 0,5 atm. Estos valores de P y T corresponden al punto R de la Figura 7.1. La fase que se encuentra en equilibrio en R es H_2O gaseosa, por lo que el sistema está totalmente compuesto por $H_2O(g)$ a 300 °C y 0,5 atm. Si a continuación se aumenta lentamente la presión ejercida por el pistón, manteniendo T constante, el sistema permanece en fase gaseosa hasta que se alcanza la presión del punto S. En S, el vapor empieza a condensar para dar el líquido, y esta condensación continúa a T y P constantes hasta que ha condensado todo el vapor. Durante la condensación disminuye el volumen V del sistema (Fig. 8.4), pero sus variables intensivas permanecen constantes. Las cantidades de líquido y vapor presentes en S pueden modificarse variando V. Después de que todo el vapor haya condensado en S, dejamos que aumente isotérmicamente la presión del líquido hasta alcanzar el punto Y. Si ahora se enfría el sistema a presión constante, su temperatura terminará por descender hasta la temperatura del punto I, donde el líquido empieza a congelarse. La temperatura se mantendrá constante hasta que todo el líquido se congele. Un enfriamiento adicional sólo reducirá la temperatura del hielo.

Suponga que ahora partimos del punto S, con líquido y vapor en equilibrio, y calentamos lentamente el sistema cerrado, ajustando el volumen (si es necesario)

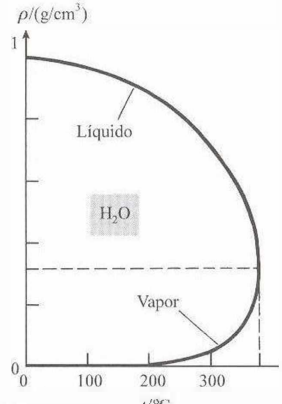


FIGURA 7.2
Densidades del agua líquida y del vapor de agua en equilibrio mutuo representadas frente a la temperatura. A la temperatura crítica de 374 °C, estas densidades se hacen iguales.

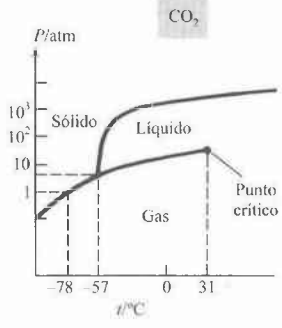


FIGURA 7.3
Diagrama de fases del CO_2. La presión del punto triple del CO_2, 5,1 atm, es una de las más elevadas que se conocen. Para la mayoría de las sustancias, la presión del punto triple es inferior a 1 atm. La escala vertical es logarítmica.

para mantener la presencia de las fases líquida y vapor en equilibrio. El sistema se aleja del punto S a lo largo de la línea líquido-vapor hacia el punto C, aumentando simultáneamente T y P. Durante este proceso, disminuye la densidad de la fase líquida como consecuencia de la expansión térmica del líquido, y aumenta la densidad de la fase de vapor debido al aumento rápido de la presión de vapor del líquido con T. Finalmente se alcanza el punto C, donde las densidades del líquido y el vapor (y todas las demás propiedades intensivas) se hacen idénticas (véase la Figura 7.2). En el punto C, el sistema bifásico pasa a ser un sistema monofásico, y termina la línea líquido-vapor.

El punto C es el **punto crítico**. La temperatura y la presión de este punto se denominan **temperatura crítica** y **presión crítica**, T_c y P_c. Para el agua, $T_c = 647$ K = 374 °C y $P_c = 218$ atm. Para cualquier temperatura por encima de T_c, las fases líquida y vapor no pueden coexistir en equilibrio, y una compresión isotérmica del vapor no dará lugar a su condensación, al contrario de lo que ocurre al comprimir por debajo de T_c. Fíjese que es posible ir desde el punto R (vapor) hasta el punto Y (líquido) sin que se produzca condensación, modificando T y P de tal forma que se rodee el punto crítico C sin cortar la línea líquido-vapor AC. En ese proceso, la densidad cambia continuamente, y se produce una transición continua del vapor al líquido, en lugar de una transición repentina, como la que se produce en la condensación.

En la Figura 7.3 se muestra el diagrama de fases para el CO_2. En el CO_2, un aumento de presión eleva el punto de fusión. La presión del punto triple del CO_2 es 5,1 atm. Por lo tanto, al calentar el CO_2 sólido a 1 atm sublimará para dar vapor, en lugar de fundir formando el líquido; de ahí su nombre de «hielo seco».

La línea líquido-vapor en un diagrama de fases P-T termina en el punto crítico. Por encima de T_c no existe distinción entre el líquido y el vapor. Cabría preguntarse si la línea sólido-líquido termina en un punto crítico a presión elevada. No se ha encontrado ningún punto crítico sólido-líquido, y se cree que tal punto crítico no es posible.

Como la condición de equilibrio a T y P constantes es la minimización de G, *la fase estable en cualquier punto del diagrama de fases P-T en sistemas de un componente es el que presenta G_m menor (el μ más pequeño).*

Por ejemplo, en el punto S de la Figura 7.1*a* coexisten el líquido y el vapor y tienen potenciales químicos iguales. Como $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$ [Ec. (4.51)] y $V_{m,gas} \gg V_{m,líq}$, una disminución isotérmica de P provoca un descenso sustancial en el potencial químico del vapor, pero tiene sólo un efecto pequeño en el μ del líquido. Por lo tanto, disminuir P hace que el vapor pase a tener el potencial químico más bajo, con lo cual el vapor es la fase estable en el punto R.

También podemos considerar el equilibrio de fases en función de los efectos entálpicos (o energéticos) y entrópicos. Sabemos que $\mu_{gas} - \mu_{líq} = H_{m,gas} - H_{m,líq} - T(S_{m,gas} - S_{m,líq})$. El término ΔH_m favorece al líquido, que tiene un valor de H_m menor que el del gas (como consecuencia de las atracciones intermoleculares presentes en el líquido). El término $-T\Delta S_m$ favorece al gas, que tiene mayor entropía S_m. A T bajas, el término ΔH_m es dominante y el líquido es más estable que el gas. A T elevadas, domina el término $-T\Delta S_m$ y el gas es más estable. A presiones bajas, el aumento de $S_{m,gas}$ al descender P (y al aumentar V_m) hace que el gas sea más estable que el líquido.

Entalpías y entropías de los cambios de fase. Un cambio de fase a T y P constantes suele ir acompañado por un cambio de entalpía, al que con frecuencia se denomina **calor (latente)** de la transición. (Algunos tipos especiales de cambios de fase tienen $\Delta H = 0$; véase la Sección 7.5.) Existen **entalpías o calores de fusión**

(sólido → líquido), **de sublimación** (sólido → vapor), **de vaporización** (líquido → gas), y **de transición** (sólido → sólido; véase la Sección 7.4), simbolizados con $\Delta_{fus}H$, $\Delta_{sub}H$, $\Delta_{vap}H$ y $\Delta_{trs}H$.

La Figura 7.1 muestra que los equilibrios de fusión, sublimación y vaporización existen cada uno de ellos en un cierto intervalo de T (y P). Los valores de ΔH para estos procesos cambian conforme varía la temperatura del equilibrio de fases. Por ejemplo, en la Figura 7.4 se representan los valores de ΔH_m para la vaporización del agua a lo largo de la línea AC de la Figura 7.1, en función de la temperatura del equilibrio líquido-vapor. Fíjese en la caída tan pronunciada de $\Delta_{vap}H_m$ al acercarnos a la temperatura crítica de 374 °C.

Sabemos que $\Delta_{vap}H = \Delta_{vap}U + P\,\Delta_{vap}V$, donde normalmente $P\,\Delta_{vap}V \ll \Delta_{vap}U$. El término $\Delta_{vap}U$ es la diferencia entre las energías de interacción intermolecular del gas y del líquido: $\Delta_{vap}U = U_{intermol,gas} - U_{intermol,liq}$. Si el valor de P es bajo o moderado (bastante inferior a la presión del punto crítico), entonces $U_{m,intermol,gas} \approx 0$ y $\Delta_{vap}H_m \approx \Delta_{vap}U_m \approx -U_{m,intermol,liq}$. Por lo tanto, $\Delta_{vap}H_m$ es una medida de la intensidad de las interacciones intermoleculares en el líquido. Para sustancias que son líquidas a temperatura ambiente, los valores de $\Delta_{vap}H_m$ en el punto de ebullición normal están comprendidos entre 20 y 50 kJ/mol. Cada molécula del líquido interacciona con varias moléculas distintas, por lo que la energía molar de interacción entre dos moléculas es considerablemente menor que $\Delta_{vap}H_m$. Por ejemplo, la interacción predominante entre moléculas de H_2O es el enlace de hidrógeno. Si suponemos que a 0 °C cada átomo de H en el $H_2O(l)$ participa en un enlace de hidrógeno, entonces el número de enlaces de H será el doble que el de moléculas de H_2O, y el valor de 45 kJ/mol para $\Delta_{vap}H_m$ indica una energía de 22 kJ/mol para cada enlace de H. Los valores de $\Delta_{vap}H_m$ son mucho menores que las energías de los enlaces químicos, que se encuentran comprendidas entre 150 y 800 kJ/mol (Tabla 20.1).

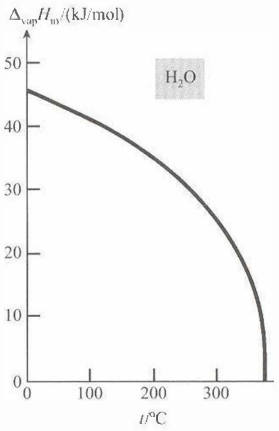


FIGURA 7.4
Entalpía molar de vaporización del agua líquida frente a la temperatura. A la temperatura crítica de 374 °C, $\Delta_{vap}H$ se anula.

Una regla aproximada para relacionar las entalpías y entropías de los líquidos con las de los gases es la **regla de Trouton**, según la cual $\Delta_{vap}S_{m,pen}$ para la vaporización de un líquido en su punto de ebullición normal (pen) es aproximadamente $10\frac{1}{2}R$:

$$\Delta_{vap}S_{m,pen} = \Delta_{vap}H_{m,pen}/T_{pen} \approx 10\tfrac{1}{2}R = 21\ \text{cal/(mol K)} = 87\ \text{J/(mol K)}$$

La regla de Trouton falla en líquidos altamente polares (especialmente líquidos con enlaces de hidrógeno) y en líquidos que hierven por debajo de 150 K o por encima de 1000 K (véase la Tabla 7.1). La precisión de la regla de Trouton puede incrementarse considerablemente tomando

$$\Delta_{vap}S_{m,pen} \approx 4{,}5R + R\ \ln\ (T_{pen}/\text{K}) \qquad (7.12)$$

Para $T_{pen} \approx 400$ K, la Ecuación (7.12) da $\Delta_{vap}S_{m,pen} \approx 4{,}5R + R \ln 400 = 10{,}5R$, que es la regla de Trouton. La Ecuación (7.12) ha sido descubierta varias veces por autores diferentes, y se denomina *regla de Trouton-Hildebrand-Everett*. Véase la historia en la referencia L. K. Nash, *J. Chem. Educ.*, **61**, 981 (1984). El significado físico de la Ecuación (7.12) es que $\Delta_{vap}H_m$ es aproximadamente el mismo en líquidos no asociados cuando se evaporan para dar el mismo volumen molar en fase gaseosa. El término $R\ \ln\ (T_{pen}/\text{K})$ introduce una corrección debida a los distintos volúmenes molares de los gases a los diferentes puntos de ebullición (véase el Problema 7.20).

La Tabla 7.1 proporciona valores de ΔS_m y ΔH_m para los procesos de fusión (fus) en el punto de fusión normal (pfn) y de vaporización en el punto de ebulli-

TABLA 7.1

Entalpías y entropías de fusión y vaporización[a]

Sustancia	T_{pfn}	$\Delta_{fus}H_m$	$\Delta_{fus}S_m$	T_{pen}	$\Delta_{vap}H_m$	$\Delta_{vap}S_m$	ΔS_m^{THE}
	K	kJ/mol	J/mol K	K	kJ/mol	J/mol K	J/mol K
Ne	24,5	0,335	13,6	27,1	1,76	65,0	64,8
N_2	63,3	0,72	11,4	77,4	5,58	72,1	73,6
Ar	83,8	1,21	14,4	87,3	6,53	74,8	74,6
C_2H_6	89,9	2,86	31,8	184,5	14,71	79,7	80,8
$(C_2H_5)_2O$	156,9	7,27	46,4	307,7	26,7	86,8	85,1
NH_3	195,4	5,65	28,9	239,7	23,3	97,4	83,0
CCl_4	250	2,47	9,9	349,7	30,0	85,8	86,1
H_2O	273,2	6,01	22,0	373,1	40,66	109,0	86,7
I_2	386,8	15,5	40,1	457,5	41,8	91,4	88,3
Zn	693	7,38	10,7	1184	115,6	97,6	96,3
NaCl	1074	28,2	26,2	1738	171	98,4	99,4

[a] $\Delta_{fus}H_m$ y $\Delta_{fus}S_m$ corresponden al punto de fusión normal (pfn). $\Delta_{vap}H_m$ y $\Delta_{vap}S_m$ corresponden al punto de ebullición normal (pen). $\Delta_{vap}S_m^{THE}$ es el valor de $\Delta_{vap}S_m$ correspondiente al punto de ebullición normal predicho por la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

ción normal. Los valores recogidos de $\Delta_{vap}S_{m,pen}$ predichos por la regla de Trouton-Hildebrand-Everett (THE) indican que esta regla funciona bien en líquidos que hierven a temperaturas bajas, moderadas y altas, aunque falla en líquidos con enlaces de hidrógeno. Cuando las interacciones intermoleculares crecen, aumentan también $\Delta_{vap}H_m$ y T_{pen}.

El valor de $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ suele ser considerablemente mayor que el de $\Delta_{fus}H_{m,pfn}$. $\Delta_{vap}S_{m,pfn}$ varía enormemente de un compuesto a otro, al contrario de lo que le ocurre a $\Delta_{vap}S_{m,pen}$. Sorprendentemente, $\Delta_{fus}H$ es ligeramente negativo para el ^{3}He entre 0 y 0,3 K; para congelar el ^{3}He líquido a T y P constantes por debajo de 0,3 K es necesario calentarlo.

Aunque el $H_2O(g)$ no es estable termodinámicamente a 25 °C y 1 bar, se puede utilizar la presión de vapor experimental del $H_2O(l)$ a 25 °C para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$ del $H_2O(g)$ (véanse los Problemas 7.50 y 8.36).

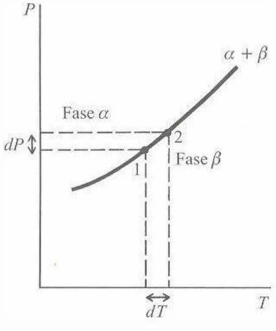


FIGURA 7.5
Dos puntos vecinos sobre una curva bifásica de un sistema de un componente.

7.3 ECUACIÓN DE CLAPEYRON

La ecuación de Clapeyron da la pendiente dP/dT de las líneas de equilibrio entre dos fases en el diagrama de fases P-T para un sistema de un componente. Para deducirla, consideramos dos puntos 1 y 2, infinitamente próximos, sobre una de esas líneas (Fig. 7.5). La curva de la Figura 7.5 podría involucrar el equilibrio sólido-líquido, sólido-vapor, líquido-vapor o incluso sólido-sólido (Sec. 7.4). Denominaremos a las dos fases implicadas α y β. La condición para que exista equilibrio de fases es $\mu^\alpha = \mu^\beta$. No hace falta ningún subíndice porque sólo tenemos un componente. Para una sustancia pura, μ es igual a G_m [Ec. (4.86)]. Por lo tanto, $G_m^\alpha = G_m^\beta$ en cualquier punto de la línea de equilibrio α-β. *Las energías de Gibbs molares de las fases en equilibrio para un sistema de un componente son iguales.* En el punto 1 de la Figura 7.5 tendremos, por tanto, $G^\alpha_{m,1} = G^\beta_{m,1}$. De la

misma forma, en el punto 2, $G^{\alpha}_{m,2} = G^{\beta}_{m,2}$, o bien $G^{\alpha}_{m,1} + dG^{\alpha}_{m} = G^{\beta}_{m} + dG^{\beta}_{m}$, siendo dG^{α}_{m} y dG^{β}_{m} las variaciones infinitesimales producidas en las energías de Gibbs molares de las fases α y β al pasar del punto 1 al punto 2. Sustituyendo $G^{\alpha}_{m,1} = G^{\beta}_{m,1}$ en la última ecuación, se obtiene

$$dG^{\alpha}_{m} = dG^{\beta}_{m} \tag{7.13}$$

Para una fase única, $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_i \mu_i dn_i$ [Ec. (4.78)], y en una fase pura (un componente), el sumatorio sólo tiene un término:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dn \qquad \text{fase pura} \tag{7.14}$$

Sabemos que $G_m \equiv G/n$, por lo que $G = nG_m$. Entonces, $dG = n\,dG_m + G_m\,dn$, y (7.14) pasa a ser $n\,dG_m + G_m\,dn = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dn$. Como $\mu = G_m$ en una fase pura, resulta $n\,dG_m = -S\,dT + V\,dP$. Dividiendo por n queda

$$dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP \qquad \text{sistema monofásico, un componente} \tag{7.15}$$

La Ecuación (7.15) se aplica tanto a sistemas abiertos como cerrados. Una forma rápida de obtener (7.15) es dividir $dG = -S\,dT + V\,dP$ por n. Aunque $dG = -S\,dT + V\,dP$ se aplica a sistemas cerrados, G_m es una propiedad intensiva, por lo que no varía si el tamaño del sistema cambia.

Sustituyendo (7.15) en (7.13) se obtiene

$$-S^{\alpha}_{m}\,dT + V^{\alpha}_{m}\,dP = -S^{\beta}_{m}\,dT + V^{\beta}_{m}\,dP \tag{7.16}$$

donde dT y dP son los cambios infinitesimales producidos en T y P al pasar del punto 1 al punto 2 a lo largo de la línea de equilibrio α-β. Reescribiendo (7.16), llegamos a

$$(V^{\alpha}_{m} - V^{\beta}_{m})\,dP = (S^{\alpha}_{m} - S^{\beta}_{m})\,dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{\alpha}_{m} - S^{\beta}_{m}}{V^{\alpha}_{m} - V^{\beta}_{m}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \tag{7.17}*$$

siendo ΔS y ΔV los cambios de entropía y volumen correspondientes a la transición de fase $\beta \longrightarrow \alpha$. Para la transición $\alpha \longrightarrow \beta$, ΔS y ΔV tienen el mismo valor pero signo opuesto, y su cociente no cambia, por lo que no importa cuál sea la fase a la que llamamos α.

En un cambio de fase reversible (de equilibrio), $\Delta S = \Delta H/T$, Ecuación (3.25). La Ecuación (7.17) pasa a ser

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\,\Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T\,\Delta V} \qquad \text{equilibrio entre dos fases, un componente} \tag{7.18}*$$

La Ecuación (7.18) es la ***ecuación de Clapeyron***, también denominada *ecuación de Clausius-Clapeyron*. En su deducción no se ha hecho ninguna aproximación, y (7.18) es un resultado exacto para un sistema de un componente.

En una transición líquido-vapor, tanto ΔH como ΔV son positivos; por tanto, dP/dT es positivo. La curva líquido-vapor de un diagrama de fases P-T para un sistema de un componente tiene pendiente positiva. Lo mismo se cumple para la curva sólido-vapor. En una transición sólido-líquido, ΔH es prácticamente siempre positivo; ΔV suele ser positivo, pero en unos pocos casos es negativo, por

ejemplo H_2O, Ga y Bi. Debido a la disminución de volumen que se produce al fundirse el hielo, la curva del equilibrio sólido-líquido se inclina hacia la izquierda en el diagrama *P*-*T* del agua (Fig. 7.1). Para casi todas las demás sustancias, la curva sólido-líquido tiene pendiente positiva (como en la Figura 7.3). El hecho de que el punto de fusión del hielo disminuya ante un aumento de presión está de acuerdo con el principio de Le Châtelier (Sec. 6.6), que predice que si la presión aumenta, el equilibrio de desplazará hacia el lado con menor volumen. El agua líquida presenta un volumen menor que la misma masa de hielo.

En la fusión, ΔV_m es mucho más pequeño que en la sublimación o la vaporización. Por lo tanto, la ecuación de Clapeyron (7.18) demuestra que la curva del equilibrio sólido-líquido en un diagrama de fases de P frente a T tendrá una pendiente mucho mayor que las curvas sólido-vapor o líquido-vapor (Fig. 7.1).

Equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor. En un equilibrio de fases entre un gas y un líquido o un sólido, $V_{m,gas}$ es mucho mayor que $V_{m,líq}$ o $V_{m,sólido}$, a menos que T esté cercana a la temperatura crítica, en cuyo caso las densidades del líquido y el vapor son parecidas (Fig. 7.2). Por eso, cuando una de las fases es un gas, $\Delta V_m = V_{m,gas} - V_{m,líq\ o\ sólido} \approx V_{m,gas}$. Si se supone que el vapor se comporta aproximadamente de forma ideal, entonces $V_{m,gas} \approx RT/P$. Estas dos aproximaciones conducen a $\Delta V_m \approx RT/P$, y la ecuación de Clapeyron (7.18) se transforma en

$$dP/dT \approx P\,\Delta H_m/RT^2$$

$$\frac{d \ln P}{dT} \approx \frac{\Delta H_m}{RT^2} \qquad \text{equilibrio sólido-gas o líquido-gas, lejos de } T_c \qquad \textbf{(7.19)*}$$

ya que $dP/P = d \ln P$. Fíjese en el parecido con la ecuación de Van't Hoff (6.36). La Ecuación (7.19) no se cumple a temperaturas cercanas a la temperatura crítica T_c, donde la densidad del gas es elevada, el vapor tiene un comportamiento muy lejano al ideal, y el volumen del líquido no es despreciable comparado con el volumen del gas. La Ecuación (7.19) se denomina **ecuación de Clausius-Clapeyron** en la mayor parte de los libros de química física. Sin embargo, la mayoría de los libros de física y de termodinámica para ingenieros utilizan la notación de ecuación de Clausius-Clapeyron para referirse a la Ecuación (7.18).

Como $d(1/T) = -(1/T^2)\,dT$, la Ecuación (7.19) se puede reescribir en la forma

$$d \ln P/d(1/T) \approx -\Delta H_m/R \qquad \begin{matrix}\text{equilibrio sólido-gas} \\ \text{o líquido-gas, lejos de } T_c\end{matrix} \qquad (7.20)$$

La magnitud $\Delta H_m = H_{m,gas} - H_{m,líq}$ (o $H_{m,gas} - H_{m,sólido}$) depende de la temperatura de la transición de fase. Una vez especificada T para la transición, la presión de la transición está fijada, por lo que P no es una variable independiente a lo largo de la curva de equilibrio. A partir de (7.20), una representación de ln P frente a $1/T$ tiene una pendiente $-\Delta H_{m,T}/R$ a la temperatura T, por lo que la medida de esta pendiente a varias temperaturas permite determinar el valor de ΔH_m de vaporización o sublimación a cada temperatura. Si el intervalo de temperaturas no es grande y no estamos cerca de T_c, ΔH_m variará sólo muy ligeramente, y la representación será prácticamente lineal (Fig. 7.6). Estrictamente, no se puede calcular el logaritmo de una magnitud con unidades. Para resolverlo, fíjese que $d \ln P = d \ln (P/P^\dagger)$, donde $P^\dagger$ es cualquier presión constante conveniente, tal como 1 torr, 1 bar o 1 atm; por tanto, representamos ln $(P/P^\dagger)$ frente a $1/T$.

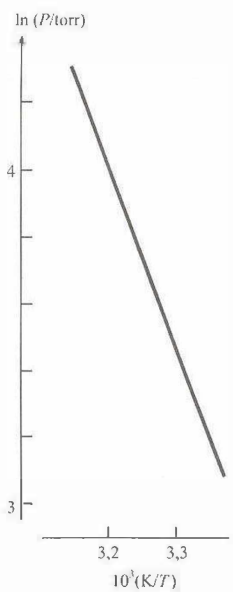


FIGURA 7.6
Representación de ln P (siendo P la presión de vapor) frente a $1/T$ para el agua, con temperaturas que van desde 45 °C hasta 25 °C. Si 10^3 (K/T) = 3,20, entonces $1/T$ = 0,00320 K^{-1} y T = 312 K.

Si hacemos una tercera aproximación y suponemos que ΔH_m permanece constante a lo largo de la curva de equilibrio, la integración de (7.19) da

$$\int_1^2 d \ln P \approx \Delta H_m \int_1^2 \frac{1}{RT^2}\, dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{equilib. sólido-gas o líq.-gas, lejos de } T_c \quad (7.21)$$

Si P_1 es 1 atm, entonces T_1 es la temperatura del punto de ebullición normal T_{pen}. Eliminando el subíndice 2 innecesario de (7.21) resulta

$$\ln (P/\text{atm}) \approx -\Delta H_m/RT + \Delta H_m/RT_{pen} \qquad \text{equilib. líq.-gas, lejos de } T_c \quad (7.22)$$

En realidad, $\Delta_{vap}H_m$ permanece razonablemente constante sólo en intervalos de temperatura pequeños (Fig. 7.4), y no se deben aplicar (7.21) y (7.22) en intervalos grandes de T. La integración de (7.18) teniendo en cuenta la variación de ΔH_m con la temperatura, la no idealidad del gas y el volumen del líquido se analiza en *Reid, Prausnitz y Poling,* cap. 7; véase también *Denbigh,* secs. 6.3 y 6.4.

La Ecuación (7.22) da $P/\text{atm} \approx Be^{-\Delta H_m/RT}$, donde $B \equiv e^{-\Delta H_m/RT_{pen}}$ para líquidos. La función exponencial de esta ecuación da lugar a un aumento rápido de la presión de vapor con la temperatura en sólidos y líquidos. En la Figura 7.1*b* se representan datos de presión de vapor del hielo y del agua líquida. Cuando T varía desde −111 °C hasta −17 °C, la presión de vapor del hielo aumenta en un factor de 10^6, pasando de 10^{-6} torr a 1 torr. La presión de vapor del agua líquida va desde 4,6 torr a la temperatura del punto triple 0,01 °C hasta 760 torr en el punto de ebullición normal de 99,97 °C y hasta 165.000 torr en la temperatura crítica de 374 °C. Conforme T aumenta, también crece rápidamente la fracción de moléculas en el líquido o en el sólido con suficiente energía cinética como para escapar de la atracción de las moléculas que las rodean, provocando un aumento rápido de la presión de vapor.

Las presiones de vapor de los líquidos se miden con un manómetro. Las presiones de vapor de los sólidos, mucho más bajas, pueden determinarse midiendo la velocidad del descenso de masa producido como consecuencia del vapor que va escapando a través de un agujero diminuto de superficie conocida (véase la Sección 15.6).

Las presiones de vapor se ven afectadas ligeramente por la aplicación de una presión externa, tal como la del aire de una habitación (véase el Problema 7.49).

EJEMPLO 7.4

Cambio de la presión de vapor con la temperatura

El punto de ebullición normal del etanol es 78,3 °C, y a esta temperatura $\Delta_{vap}H_m$ = 38,9 kJ/mol. ¿Hasta qué valor es necesario reducir P si queremos que el etanol hierva a 25,0 °C en una destilación a presión reducida?

El punto de ebullición es la temperatura a la que la presión de vapor del líquido se hace igual a la presión P aplicada sobre el líquido. Por lo tanto, el valor buscado de la presión P será la presión de vapor del etanol a 25 °C. Para resolver el problema, debemos determinar la presión de vapor del eta-

nol a 25 °C. Sabemos que la presión de vapor en el punto de ebullición normal es 760 torr. La variación de la presión de vapor con la temperatura viene dada por la expresión aproximada (7.19) de la ecuación de Clapeyron: $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$. Si se desprecia la variación de $\Delta_{vap}H_m$ con la temperatura, por integración se obtiene [Ec. (7.21)]

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Sea 2 el estado del punto de ebullición normal, con $T_2 = (78{,}3 + 273{,}2)$ K = = 351,5 K y $P_2 = 760$ torr. Sabemos que $T_1 = (25{,}0 + 273{,}2)$ K = 298,2 K, y

$$\ln \frac{760 \text{ torr}}{P_1} \approx -\frac{38{,}9 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\left(\frac{1}{351{,}5 \text{ K}} - \frac{1}{298{,}2 \text{ K}}\right) = 2{,}38$$

$$760 \text{ torr}/P_1 \approx 10{,}8, \qquad P_1 \approx 70 \text{ torr}$$

La presión de vapor experimental del etanol a 25 °C es 59 torr. El error considerable de nuestro resultado se debe a la no idealidad del vapor (que resulta principalmente de las fuerzas de enlace de hidrógeno entre las moléculas del vapor) y a la variación de $\Delta_{vap}H_m$ con la temperatura; a 25 °C, $\Delta_{vap}H_m$ del etanol es 42,5 kJ/mol, bastante mayor que su valor a 78,3 °C. Para hacer un cálculo mejorado, véase el Problema 7.25.

EJERCICIO. El punto de ebullición normal del Br_2 es 58,8 °C, y su presión de vapor a 25 °C es 0,2870 bar. Estime el promedio de $\Delta_{vap}H_m$ del Br_2 en este intervalo de temperaturas. (*Respuesta*: 30,7 kJ/mol.)

EJERCICIO. Utilice los datos de la Tabla 7.1 para estimar el punto de ebullición del Ar a 1,50 atm. (*Respuesta*: 91,4 K.)

EJERCICIO. Utilice la Figura 7.6 para determinar la pendiente de la representación de ln P frente a $1/T$ correspondiente a la vaporización del H_2O alrededor de 35 °C. Después utilice esta pendiente para calcular $\Delta_{vap}H_m$ del H_2O a 35 °C. (*Respuestas*: −5400 K, 10,$_7$ kcal/mol = 45 kJ/mol.)

Equilibrio sólido-líquido. La Ecuación (7.19) no tiene validez en una transición sólido-líquido. Durante la fusión, la ecuación de Clapeyron (7.18) y (7.17) es $dP/dT = \Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V = \Delta_{fus}H/(T\,\Delta_{fus}V)$. Multiplicando por T e integrando se obtiene

$$\int_1^2 dP = \int_1^2 \frac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}V}\,dT = \int_1^2 \frac{\Delta_{fus}H}{T\,\Delta_{fus}V}\,dT \tag{7.23}$$

Las magnitudes $\Delta_{fus}S$ ($\equiv S_{liq} - S_{sólido}$), $\Delta_{fus}H$ y $\Delta_{fus}V$ cambian a lo largo de la curva de equilibrio sólido-líquido como consecuencia de los cambios que sufren tanto T_{fus} como P_{fus} en esta curva. Sin embargo, el carácter abrupto de la pendiente de la curva de fusión en el diagrama P frente a T (Fig. 7.1*b*) implica que, a menos que $P_2 - P_1$ sea muy grande, la variación de la temperatura de fusión T_{fus} será bastante pequeña. Más aún, las propiedades de sólidos y líquidos cambian sólo lentamente con P (Sec. 4.5). Por lo tanto, a menos que $P_2 - P_1$ sea muy grande, podemos

aproximar que $\Delta_{fus}S$, $\Delta_{fus}H$ y $\Delta_{fus}V$ son constantes. Para integrar (7.23), podemos suponer o bien que $\Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V$ es constante o que $\Delta_{fus}H/\Delta_{fus}V$ es constante. Para cambios pequeños en el punto de congelación, estas dos aproximaciones conducen a resultados similares, y puede utilizarse cualquiera de ellas. Para cambios importantes en el punto de congelación, ninguna de las aproximaciones es exacta en transiciones sólido-líquido. Sin embargo, se observa que las líneas de equilibrio para muchas transiciones sólido-sólido (Sec. 7.4) en los diagramas de fases P-T son casi rectas en intervalos amplios de temperatura. La pendiente constante $dP/dT = \Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$ para estas transiciones sólido-sólido implica que considerar $\Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$ constante suele ser una buena aproximación en estos casos.

Si suponemos como aproximación que $\Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V$ es constante, la Ecuación (7.23) pasa a ser

$$P_2 - P_1 \approx \frac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}V}(T_2 - T_1) = \frac{\Delta_{fus}H}{T_1\,\Delta_{fus}V}(T_2 - T_1) \quad \begin{matrix}\text{eq. sólido-líq,}\\ T_2 - T_1 \text{ pequeño}\end{matrix} \qquad (7.24)$$

EJEMPLO 7.5

Efecto de la presión sobre el punto de fusión

Calcule el punto de fusión del hielo a 100 atm. Utilice los datos del Problema 2.48.

Como estamos en un equilibrio sólido-líquido, se cumple la Ecuación (7.24). [Un error frecuente entre los alumnos es aplicar la Ecuación (7.19) a los equilibrios sólido-líquido.] Para 1 g de hielo, $\Delta_{fus}H = 79{,}7$ cal y las densidades dan $\Delta_{fus}V \equiv V_{líq} - V_{sólido} = 1{,}000\ cm^3 - 1{,}091\ cm^3 = -0{,}091\ cm^3$. Sea el estado 1 el correspondiente al punto de fusión normal. Entonces $P_2 - P_1 = 100$ atm $- 1$ atm $= 99$ atm, y (7.24) pasa a ser

$$99 \text{ atm} \approx \frac{79{,}7 \text{ cal}}{(273{,}15 \text{ K})(-0{,}091 \text{ cm}^3)}\Delta T$$

$$\Delta T = -30{,}9 \text{ K cm}^3 \text{ atm/cal}$$

A continuación utilizamos dos valores de R para transformar cm^3 atm en calorías, y así eliminar cm^3 atm/cal.

$$\Delta T = -30{,}9 \text{ K} \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{cal}} \frac{1{,}987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = -0{,}75 \text{ K}$$

Por tanto, $T_2 = 273{,}15$ K $- 0{,}75$ K $= 272{,}40$ K. El aumento de 99 atm en la presión ha hecho disminuir el punto de fusión sólo en 0,75 K hasta $-0{,}75$ °C.

EJERCICIO. Repita este problema suponiendo que $\Delta_{fus}H/\Delta_{fus}V$ es constante. (*Respuesta*: 272,40 K.)

EJERCICIO. En el punto de fusión normal del NaCl, 801 °C, su entalpía de fusión vale 28,8 kJ/mol, la densidad del sólido es $2{,}16_5$ g/cm^3 y la densidad del líquido es $1{,}73_3$ g/cm^3. ¿Qué aumento de presión se necesita para elevar 1,00 °C su punto de fusión? (*Respuesta*: 39 atm.)

La Ecuación (7.24) suele ser precisa hasta una diferencia de presión de unos pocos cientos de atmósferas, pero falla para diferencias de presión mayores, como consecuencia de los cambios en $\Delta_{fus}S$, $\Delta_{fus}V$ y $\Delta_{fus}H$ con T y P a lo largo de la curva de equilibrio. Por ejemplo, para la curva de equilibrio sólido-líquido del H_2O se observan los datos siguientes:

t	0 °C	−5 °C	−20 °C
P/atm	1	590	1910
$(\Delta_{fus}H/\Delta_{fus}V)$/(kJ/cm^3)	−3,71	−3,04	−1,84
$(\Delta_{fus}S/\Delta_{fus}V)$/(J/cm^3 K)	−13,6	−11,3	−7,26

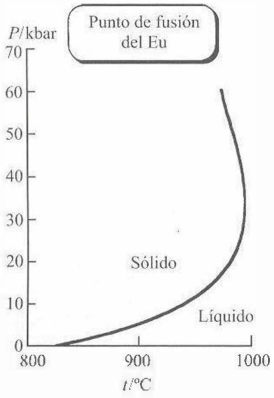


FIGURA 7.7
Punto de fusión del europio frente a la presión. (La curva del punto de fusión del grafito también muestra una temperatura máxima.)

Para la mayoría de las sustancias, $\Delta_{fus}V \equiv V_{líq} - V_{sólido}$ es positivo. Los líquidos son más compresibles que los sólidos, por lo que cuando P_{fus} aumenta, $V_{líq}$ disminuye con mayor rapidez que $V_{sólido}$ y $\Delta_{fus}V$ disminuye. En unas pocas sustancias, $\Delta_{fus}V$ es positivo para valores bajos de P_{fus} y se hace negativo para valores altos de P_{fus}. En este caso, la pendiente de la línea sólido-líquido cambia de signo a presiones elevadas, apareciendo un máximo en el punto de fusión a la presión en la cual $\Delta_{fus}V = 0$. La Figura 7.7 muestra la curva del punto de fusión en el diagrama de fases P-T del europio.

Al aplicar la ecuación de Clausius $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ a transiciones de fase que involucran únicamente fases condensadas (sólido-líquido o sólido-sólido), hemos aproximado ΔV como constante, que hemos calculado de las densidades experimentales de las dos fases. Al aplicar la ecuación de Clapeyron a transiciones de fase que involucran una fase gaseosa (sólido-gas o líquido-gas), despreciamos V de la fase condensada y aproximamos ΔV a V_{gas}, para el cual usábamos la aproximación de gas ideal; estas aproximaciones son válidas bastante por debajo del punto crítico.

$\Delta_{vap}H_m$ a partir de ajustes por mínimos cuadrados lineales y no lineales. El Ejemplo 7.6 muestra cómo utilizar una hoja de cálculo para calcular $\Delta_{vap}H_m$ a partir de datos de presión de vapor.

EJEMPLO 7.6

$\Delta_{vap}H_m$ a partir de ajustes por mínimos cuadrados lineales y no lineales

Algunos datos muy precisos de presión de vapor del agua [H. F. Stimson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **73A**, 493 (1969)] son:

t_{68}/°C	40	50	60	70	80
P/torr	55,364	92,592	149,510	233,847	355,343

donde se estima que las temperaturas y presiones son precisas hasta un 10^{-4} % y un 10^{-3} %, respectivamente, y t_{68} indica la Escala Internacional de

Temperatura (ITS, en sus siglas en inglés) de 1968, obsoleta en la actualidad. Calcule $\Delta_{vap}H_m$ del agua a 60 °C.

Si se aplican las tres aproximaciones que conducen a la Ecuación (7.19), entonces las Ecuaciones (7.20) y (7.22) demuestran que una representación de ln (*P*/torr) frente a 1/*T* será una línea recta con pendiente $-\Delta H_m/R$. Utilizamos el apéndice II del *Quinn* para convertir las temperaturas a la escala ITS-90 (Sec. 1.5). Los datos se introducen en una hoja de cálculo (Fig. 7.8) y se calculan ln (*P*/torr) y 1/*T* en las columnas D y E. Para las columnas B, D y E sólo es necesario escribir las fórmulas de la fila 3; las demás se originan utilizando Copiar y Pegar (o en Excel, arrastrando el rectángulo diminuto en la esquina inferior derecha de la celda seleccionada). Para hacer que Excel calcule los coeficientes *m* y *b* del mejor ajuste por mínimos cuadrados a la recta $y = mx + b$, escoja la opción «Análisis de datos» en el menú «Herramientas» y a continuación escoja «Regresión» en la lista desplegada. (Si no aparece «Análisis de datos» en el menú «Herramientas», escoja «Complementos» en el menú «Herramientas», active la casilla «Herramientas para análisis» y pulse «Aceptar».) En la ventana que aparece, introduzca `D3:D7` en la casilla «Rango Y de entrada», y `E3:E7` en la casilla «Rango X de entrada». Active la opción «Rango de salida» e introduzca una celda como la A14 como celda superior izquierda de los datos de salida del ajuste de mínimos cuadrados. Active la casilla «Gráfico

	A	B	C	D	E	F	G
1	Presión de vapor H20 ec. min. cuadr.						
2	t_{90}/C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P (ajuste exp.)	residuos cuadráticos
3	39.99	313.14	55.364	4.01393	0.003193	55.58574	0.04917
4	49.987	323.137	92.592	4.5282	0.003095	92.37595	0.046677
5	59.984	333.134	149.51	5.00736	0.003002	148.9069	0.363762
6	69.982	343.132	233.847	5.45467	0.002914	233.4571	0.152036
7	79.979	353.129	355.343	5.87308	0.002832	356.7985	2.118484
8						Suma res. Cuadr.	2.73013
9						b	m
10						20.43627	-5141.24

	A	B	C	D	E	F	G
1	Presión de vapor						
2	t_{90}/C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P (ajuste exp.)	residuos cuadráticos
3	=40-0.01	=A3+273.15	55.364	=LN(C3)	=1/B3	=EXP($F$10+$G$10/B3)	=(F3-C3)^2
4	=50-0.013	=A4+273.15	92.592	=LN(C4)	=1/B4	=EXP($F$10+$G$10/B4)	=(F4-C4)^2
5	=60-0.016	=A5+273.15	149.51	=LN(C5)	=1/B5	=EXP($F$10+$G$10/B5)	=(F5-C5)^2
6	=70-0.018	=A6+273.15	233.847	=LN(C6)	=1/B6	=EXP($F$10+$G$10/B6)	=(F6-C6)^2
7	=80-0.021	=A7+273.15	355.343	=LN(C7)	=1/B7	=EXP($F$10+$G$10/B7)	=(F7-C7)^2
8						Suma res. Cuadr.	=SUM(G3:G7)
9						b	m
10						20.43627	-5141.24

FIGURA 7.8
Hoja de cálculo para la determinación de $\Delta_{vap}H_m$. La imagen inferior muestra las fórmulas.

de residuales» y presione «Aceptar». Obtiene un conjunto de datos estadísticos como salida. Las constantes buscadas b y m son los dos números escritos bajo el encabezamiento «Coeficientes». Se encuentra un valor de 20,4363 para la ordenada en el origen b (Intercepción, en Excel) y de −5141,24 para la pendiente m (el coeficiente de la Variable X). (También se le informa de que hay un 95 % de probabilidad de encontrar la pendiente en el intervalo −5093 a −5190.) Aunque los **residuos** [las desviaciones de los valores experimentales de ln (P/torr) respecto a los valores calculados utilizando el ajuste a una línea recta] son pequeños, fíjese que la gráfica de los residuos es aproximadamente parabólica, con residuos positivos para los tres puntos intermedios y negativos para los puntos iniciales y finales. Esto indica que los datos se ajustan a una curva mejor que a una recta. (Sabemos que ΔH_m no es realmente constante, y además se han hecho otras dos aproximaciones.) Para unos datos que presentan errores aleatorios respecto a una línea recta, los residuos son positivos y negativos al azar. [Otra forma para obtener los coeficientes de un ajuste a una recta en Excel es introducir las fórmulas `=SLOPE(D3:D7,E3:E7)` e `=INTERCEPT(D3:D7,E3:E7)` en dos celdas vacías. Una tercera forma es representar gráficamente los puntos utilizando una gráfica «XY (Dispersión)» que muestra sólo los puntos. A continuación presione con el ratón sobre uno de los puntos y escoja «Agregar línea de tendencia» en el menú que aparece; véase la Sección 5.6.]

Como hemos representado ln (P/torr) frente a $1/T$, la pendiente tiene unidades de K^{-1}. Por tanto, $-5141{,}2\ K^{-1} = -\Delta H_m/R$, y

$$\Delta H_m = (5141{,}2\ K^{-1})(8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}) = 42{,}75\ kJ/mol$$

Como se indica en el Problema 6.57, un ajuste de mínimos cuadrados supone que los datos y en todos los puntos tienen aproximadamente la misma precisión relativa. Como lo que se miden son los valores de P y no los de ln (P/torr), por lo que los primeros son los que tienen precisiones relativas parecidas, el procedimiento de linealizar los datos tomando logaritmos no es la mejor forma de obtener un valor preciso de ΔH_m. La mejor forma de llevar a cabo el tratamiento de datos es minimizar la suma de los cuadrados de las desviaciones en los valores de P. Esto se hace fácilmente en Excel utilizando la opción Solver (Sec. 6.4), utilizando los parámetros del ajuste a una línea recta como estimaciones iniciales. Hemos encontrado a partir del ajuste lineal que ln (P/torr) $\approx m(1/T) + b$, por lo que P/torr $\approx e^{b+m/T}$. Introduzca los valores del ajuste lineal $b = 20{,}43627$ y $m = -5141{,}24$ en las celdas F10 y G10. Introduzca la fórmula `=EXP($F$10+$G$10/B3)` en F3 y cópiela en las celdas desde F4 hasta F7. Los valores ajustados y experimentales de P están en las columnas F y C, respectivamente, por lo que para obtener los cuadrados de los residuos introducimos la fórmula `=(F3-C3)^2` en G3 y lo copiamos en las celdas desde G4 hasta G7. Ponemos la suma de los cuadrados de los residuos en G8. A continuación, utilizamos Solver para minimizar G8, intercambiando F10 y G10. El resultado es algo como $m = -5111{,}26$ y $b = 20{,}34821$. La suma de los cuadrados de los residuos se ha reducido desde 2,73 para los parámetros del ajuste lineal hasta 0,98, por lo que se ha obtenido un ajuste mucho mejor. Con la pendiente revisada,

obtenemos ΔH_m = 42,50 kJ/mol, mucho más próximo al resultado bibliográfico más preciso, 42,47 kJ/mol.

[Una alternativa al uso de Solver es utilizar un ajuste de mínimos cuadrados lineal ponderado; véase la referencia R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, **63**, 10 (1986).]

EJERCICIO. Prepare la hoja de cálculo de la Figura 7.8 y utilice Solver para verificar los valores de m y b del ajuste no lineal vistos en este ejemplo.

7.4

TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO

Muchas sustancias poseen más de una forma sólida. Cada una de estas formas tiene una estructura cristalina diferente y es estable termodinámicamente en un cierto intervalo de T y P. Este fenómeno se denomina *polimorfismo*. En los elementos, el polimorfismo se denomina *alotropía*. Recuerde de la Sección 5.7 que para calcular la entropía convencional de una sustancia es necesario tener en cuenta las posibles transiciones de fase sólido-sólido.

En la Figura 7.9*a* se muestra parte del diagrama de fases del azufre. A 1 atm, un calentamiento lento del azufre ortorrómbico (sólido) lo transforma, a 95 °C, en azufre monoclínico (sólido). El punto de fusión normal del azufre monoclínico es 119 °C. La estabilidad del azufre monoclínico se encuentra confinada en una región cerrada del diagrama *P-T*. Fíjese en la existencia de tres *puntos triples* (puntos de tres fases) en la Figura 7.9*a*: el equilibrio ortorrómbico-monoclínico-vapor a 95 °C, el equilibrio monoclínico-líquido-vapor a 119 °C y el equilibrio ortorrómbico-monoclínico-líquido a 151 °C. A presiones superiores a las que se muestran en la Figura 7.9*a*, se han observado 10 fases sólidas adicionales del azufre (*Young*, sec. 10.3).

Si se calienta rápidamente el azufre ortorrómbico a 1 atm, funde a 114 °C para dar azufre líquido, sin haberse transformado primero en azufre monoclínico. Aunque el azufre ortorrómbico es inestable termodinámicamente entre 95 y 114 °C a 1 atm, puede existir en estas condiciones durante períodos de tiempo breves, durante los cuales su G_m es mayor que la del azufre monoclínico.

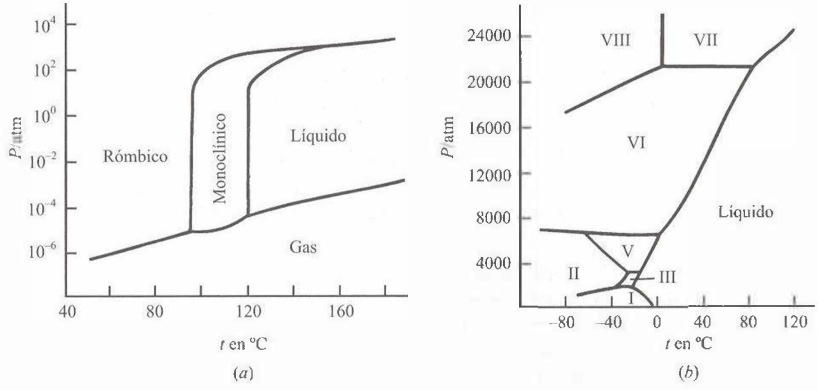


FIGURA 7.9
(*a*) Parte del diagrama de fases del azufre. La escala vertical es logarítmica. (Al azufre ortorrómbico se le suele llamar, de forma incorrecta, azufre rómbico.) (*b*) Una parte del diagrama de fases del H_2O a presión elevada.

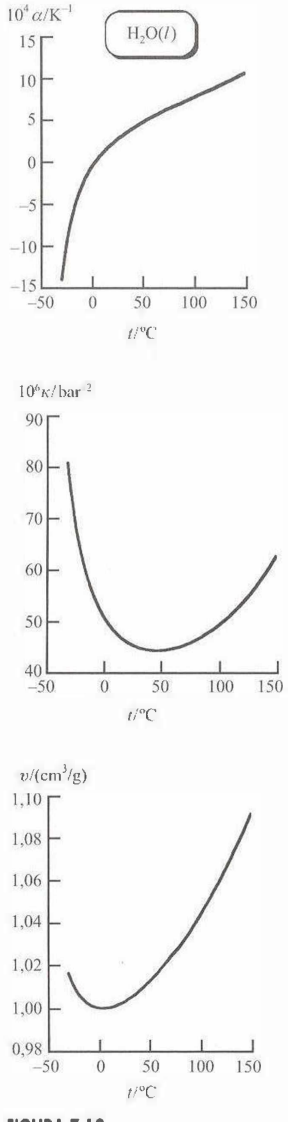


FIGURA 7.10
Coeficiente de expansión térmica α, coeficiente de compresibilidad isotérmica κ y volumen específico v del agua líquida a 1 atm, representados frente a la temperatura. Por debajo de 0 °C, el agua se encuentra subenfriada.

Se dice que una fase α es **metaestable** con respecto a una fase β a unas T y P dadas si $G_m^\alpha > G_m^\beta$ a esas T y P, y si la velocidad de conversión de α a β es lo suficientemente lenta como para permitir que α exista durante un período de tiempo significativo. Otro ejemplo de metaestabilidad, además del azufre ortorrómbico, es el diamante. Los datos del Apéndice muestran que G_m del diamante es mayor que G_m del grafito a 25 °C y 1 atm. Otros ejemplos son los líquidos enfriados por debajo de sus puntos de congelación (líquidos **subenfriados**) o calentados por encima de sus puntos de ebullición (líquidos **sobrecalentados**) y los gases enfriados por debajo de sus temperaturas de condensación (vapores *supersaturados*). Se puede subenfriar el agua hasta −40 °C y sobrecalentarla hasta 280 °C a 1 atm. En la Figura 7.10 se representan algunas propiedades del agua líquida a 1 atm en el intervalo de temperaturas comprendido entre −30 °C y 150 °C. En ausencia de partículas de polvo, se puede comprimir el vapor de agua a 0 °C hasta una presión cinco veces superior a la presión de vapor del líquido antes de que se produzca la condensación.

La temperatura de la zona más baja de la atmósfera (la *troposfera*) disminuye cuando aumenta la altitud (Fig. 15.17). Las gotitas de agua líquida en la mayoría de las nubes troposféricas a una altura de 2 ó 3 km están subenfriadas. Sólo cuando la temperatura alcanza un valor de −15 °C empiezan a congelarse en cantidades apreciables.

Normalmente, no se puede sobrecalentar un sólido por encima de su punto de fusión. Las simulaciones de sólidos en ordenador (Sec. 24.14) indican que la superficie de un sólido empieza a fundirse por debajo del punto de fusión, dando una película superficial delgada de apariencia líquida, de propiedades intermedias entre las del sólido y el líquido, y cuyo grosor aumenta conforme nos acercamos al punto de fusión. Se ha observado esta *fusión superficial* en Pb, Ar, O_2, CH_4, H_2O y bifenilo. En la superficie (110) del Pb (la explicación de esta notación puede verse en la Sección 24.7), la película líquida superficial tiene un grosor de 10 Å a una temperatura 10 K inferior al punto de fusión del Pb, y de 25 Å cuando se llega a 1 K por debajo del punto de fusión. Véanse J. W. M. Frenken et al., *Phys. Rev.* B., **34**, 7506 (1986); *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1727 (1988); B. Pluis et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2678 (1987); R. Lipowsky et al., *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 913 (1989).

Se ha observado el sobrecalentamiento de sólidos que no poseen una superficie externa libre. Algunos ejemplos son los cristales de plata con un baño de oro y los granos de hielo en presencia de $CH_4(g)$ a 250 bar [L. A. Stern et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2627 (1998)]. El metano forma un compuesto hidratado en la superficie del hielo, permitiendo de esta forma el sobrecalentamiento.

El burbujeo producido durante la ebullición es un fenómeno de no equilibrio. Las burbujas aparecen en zonas en las que la temperatura del líquido es superior a la temperatura de ebullición (es decir, el líquido se encuentra sobrecalentado) y la presión de vapor del líquido es mayor que la presión del líquido. (La tensión superficial hace que la presión dentro de una burbuja sea mayor que la presión en sus alrededores; véase la Sección 13.2.) El helio II líquido tiene una conductividad térmica muy elevada, lo que impide la aparición de puntos locales calientes. Cuando el helio II se evapora en su punto de ebullición, no burbujea.

Algunos físicos han especulado con la idea de que el universo podría existir en la actualidad en un estado metaestable, de alta energía y falso vacío, separado por una barrera de energía del estado de menor energía y vacío verdadero. Si fuera así, existe una pequeña posibilidad de que el universo sufra un cambio de fase espontáneo hasta el estado de vacío verdadero. La transición empezaría en un punto concre-

to y se propagaría a todo el universo a una velocidad cercana a la de la luz. En el estado de vacío verdadero, las leyes de la física serían diferentes a las del estado de falso vacío (P. Davies, *The Last Three Minutes*, BasicBooks, 1994, cap. 10). «La desactivación del vacío es la catástrofe ecológica definitiva ... tras la desactivación del vacío ... la vida tal como la conocemos es imposible [S. Coleman y F. DeLuccia, *Phys. Rev. D*, **21**, 3305 (1980)]. Se ha sugerido que de la misma forma que un cristal diminuto de hielo que se deja caer en agua subenfriada sirve como núcleo para la formación de hielo, una elevada concentración de energía producida en un experimento de colisiones realizado por un físico de partículas podría actuar como núcleo para una transición de fases al estado de vacío verdadero, destruyendo por tanto el universo tal como lo conocemos. Como las energías producidas por los físicos de partículas son menores que las energías más elevadas que se producen naturalmente en los rayos cósmicos, la posibilidad de que ocurra ese accidente catastrófico de laboratorio es extremadamente pequeña [P. Hut y M. Rees, *Nature*, **302**, 508 (1983)].

En realidad, el diagrama de fases del agua es bastante más complejo que lo que se muestra en la Figura 7.1. A presiones elevadas, la forma habitual del hielo no es estable, y aparecen otras formas (Fig. 7.9*b*). Fíjese en la existencia de varios puntos triples a presión alta y el elevado punto de congelación del agua a P alta.

El hielo ordinario es el hielo Ih (donde la h viene de hexagonal, y describe la estructura cristalina). En la Figura 7.9*b* no se muestran las formas metaestables hielo Ic (cúbico) (obtenido por condensación del vapor de agua por debajo de −80 °C) y los hielos IV y XII [C. Lobban et al., *Nature*, **391**, 268 (1998)], que existen en la misma región del hielo V. Tampoco se muestran las formas de baja temperatura de hielo IX y hielo XI, y la forma de presión elevadísima del hielo X; en todos estos casos, las fronteras entre fases no están bien establecidas. Además de las formas cristalinas que van desde hielo I a hielo XII, existen al menos dos formas amorfas de hielo. Las estructuras de las diferentes formas del hielo se tratan en *Franks*, vol. 1, págs. 116-119; V. F. Petrenko y R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, 1999, cap 11.

La trama de la novela de Kurt Vonnegut *Cat's Cradle* (Dell, 1963), escrita cuando sólo se conocían las formas de hielo I hasta hielo VIII, se basa en el descubrimiento del hielo IX, una forma que se supone que existiría a 1 atm, con punto de fusión de 114 °F, y respecto a la cual el agua líquida es inestable. El hielo IX ocasiona la destrucción de la vida en la Tierra. (Bernard, hermano de Kurt Vonnegut, colaboró en el desarrollo del método de sembrado de nubes subenfriadas con cristales de AgI para inducir la formación de hielo y aumentar así las probabilidades de nieve o lluvia.)

Las propiedades de la materia a presiones elevadas resultan evidentemente interesantes para los geólogos. En la Tierra se desarrollan presiones de 10^3 bar en las partes más profundas del océano, de 10^4 bar en la frontera entre la corteza y el manto, de $1{,}4 \times 10^6$ bar en la frontera entre el manto y el núcleo, y de $3{,}6 \times 10^6$ bar en el centro de la Tierra. La presión en el centro del Sol es de 10^{11} bar.

En el laboratorio se ha estudiado la materia a presiones superiores a 10^6 bar. Estas presiones se alcanzan en una *celda de yunque de diamante*, en la cual la muestra se comprime mecánicamente entre las caras pulidas de dos diamantes. Como los diamantes son transparentes, se pueden estudiar las propiedades ópticas de las muestras comprimidas. La celda de yunque de diamante es lo suficientemente pequeña como para caber en una mano, y las caras de diamante que comprimen la muestra tienen un diámetro inferior a 1 mm. Para detectar las transiciones de fase y determinar la estructura de una fase nueva formada en el interior de una celda de yunque de diamante suele usarse la difracción de rayos X (Sec. 24.9). La presión se determina a partir del desplazamiento que induce la

misma en las líneas espectrales de una esquirla diminuta de rubí introducida en la celda de la muestra. Con la celda de yunque de diamante se han obtenido presiones de 5 megabar [A. L. Ruoff et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 4342 (1992)]. Existen cálculos teóricos que indican que, a presiones suficientemente elevadas, todos los sólidos se convierten en una forma metálica. Esto se ha verificado para el I_2, CsI, Xe, S y oxígeno.

El hidrógeno sólido metálico se ha denominado «el santo grial de la física de altas presiones». Las estimaciones teóricas de la presión requerida para alcanzarlo varían considerablemente. El hidrógeno sólido se ha comprimido hasta 3,4 megabar sin que se transforme en un metal [C. Narayana et al., *Nature*, **393**, 46 (1998)]. Se ha especulado con la idea de que una vez que se hubiera formado el hidrógeno sólido metálico, podría permanecer en una forma metálica metaestable cuando se reduce la presión, y podría usarse como un material estructural ligero para fabricar cosas como automóviles. El hidrógeno sólido metálico podría ser superconductor a temperaturas bajas. Aunque el hidrógeno sólido metálico no se ha alcanzado, se ha conseguido formar hidrógeno líquido metálico durante un período muy breve, a 1,4 Mbar y 2600 K, mediante compresión por ondas de choque [W. J. Nellis et al., *Phys. Rev. B*, **59**, 3434 (1999)]. El planeta Júpiter está formado en un 90 % de hidrógeno, y a las presiones y temperaturas elevadísimas de su interior la mayoría de este hidrógeno existe probablemente en un estado líquido metálico, creando el campo magnético de Júpiter [www-phys.llnl.gov/H_Div/GG/Nellis.html].

EJEMPLO 7.7

Estabilidad de fases

A 25 °C y 1 bar, las densidades del diamante y del grafito son $\rho_{di} = 3{,}52$ g/cm^3 y $\rho_{gr} = 2{,}25$ g/cm^3. Utilice los datos del Apéndice para determinar la presión mínima necesaria para convertir grafito en diamante a 25 °C. Indique cualquier aproximación utilizada.

Como se indicó en la Sección 7.2, la fase estable es la que presenta menor valor de G_m. Los valores de $\Delta_f G°$ del Apéndice muestran que para la transformación diamante $\longrightarrow$ grafito a 25 °C y 1 bar tenemos

$$\Delta G° = -2{,}90 \text{ kJ/mol} = G_{m,gr}(1 \text{ bar}) - G_{m,di}(1 \text{ bar})$$

Por lo tanto, a T y P ambiente, el grafito es la fase estable y el diamante es metaestable.

¿Cómo afecta el cambio de presión a G_m y a la estabilidad relativa de las dos formas? A partir de $dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP$, tenemos $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m = M/\rho$, siendo M la masa molar. La menor densidad del grafito hace que V_m del grafito sea mayor que V_m del diamante, por lo que G_m del grafito aumenta más deprisa que G_m del diamante al aumentar P, y finalmente el diamante pasa a ser la fase más estable. A la presión P_2 a la que tiene lugar el cambio de fase grafito-diamante, tenemos $G_{m,gr}(P_2) = G_{m,di}(P_2)$.

Integrando $dG_m = (M/\rho)\,dP$ (T const.) a T constante y despreciando la variación de ρ con la presión, tenemos

$$G_m(P_2) = G_m(P_1) + (M/\rho)(P_2 - P_1)$$

Sustituyendo esta ecuación en $G_{m,gr}(P_2) = G_{m,di}(P_2)$ se obtiene

$$G_{m,gr}(P_1) + (M/\rho_{gr})(P_2 - P_1) = G_{m,di}(P_1) + (M/\rho_{di})(P_2 - P_1)$$

$$P_2 - P_1 = \frac{G_{m,gr}(P_1) - G_{m,di}(P_1)}{M(1/\rho_{di} - 1/\rho_{gr})} = \frac{(-2900 \text{ J/mol})}{(12{,}01 \text{ g/mol})(3{,}52^{-1} - 2{,}25^{-1})(\text{cm}^3/\text{g})}$$

$$= 1506 \text{ J/cm}^3$$

$$P_2 - 1 \text{ bar} = 1506 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} \frac{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 14900 \text{ atm}$$

$$P_2 = 14900 \text{ atm} = 15100 \text{ bar}$$

Por lo tanto, por encima de 15,1 kbar se predice que el diamante pasa a ser la fase más estable. En realidad, de la misma forma que el diamante puede mantenerse indefinidamente a T y P ambiente incluso siendo metaestable respecto al grafito, también el grafito existirá indefinidamente a temperatura ambiente y presiones por encima de 15,1 kbar. La conversión del grafito en diamante se lleva a cabo en el laboratorio aumentando tanto P como T en presencia de un catalizador. Existe una barrera con una considerable energía de activación (Sec. 17.8) relacionada con la conversión de la estructura covalente bidimensional «infinita» del grafito en la estructura covalente tridimensional «infinita» del diamante (Fig. 24.19). La termodinámica no puede decirnos nada sobre las velocidades de los procesos.

EJERCICIO. El punto triple sólido-líquido-gas del carbono está a 5000 K y 100 bar, mientras que el punto triple diamante-grafito-líquido está a 4900 K y 10^5 bar. La curva de fusión del grafito muestra una temperatura máxima, mientras que la curva de fusión del diamante tiene dP/dT positiva. El punto crítico se encuentra aproximadamente a 6800 K y 2×10^4 bar. Dibuje un esquema del diagrama de fases del carbono utilizando una escala logarítmica para la presión. [*Respuesta*: Véase la referencia F. P. Bundy et al., *Carbon*, **34**, 141 (1996).]

Las transiciones sólido-sólido entre diferentes formas estructurales en componentes puros son bastante habituales. Las transiciones de fase líquido-líquido en sistemas de un solo componente son raras, pero aparecen en el ^{3}He y el ^{4}He (Sec. 7.5), y hay algunas evidencias de que tal transición puede existir en el estado líquido del carbono, el azufre, el selenio y el yodo [M. Togaya, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2474 (1997); V. V. Brazhkin et al., *Physica B*, **265**, 64 (1999)].

7.5 TRANSICIONES DE FASE DE ORDEN SUPERIOR

En los equilibrios de cambio de fase a T y P constantes tratados en las Secciones 7.2 a 7.4, la transición viene acompañada por una transferencia de calor $q_P \neq 0$ entre el sistema y los alrededores; además, el sistema suele sufrir un cambio de volumen. Estas transiciones con $\Delta H \neq 0$ con se denominan **de primer orden** o **discontinuas**.

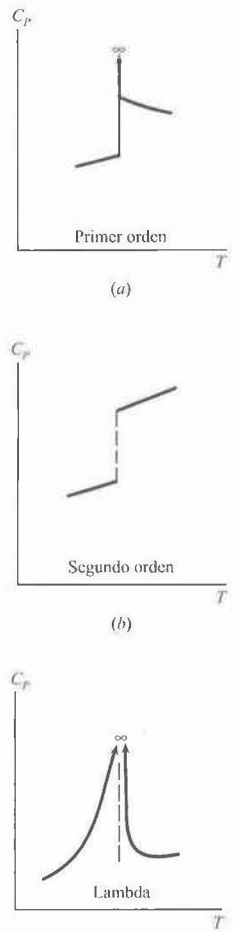


FIGURA 7.11
C_P frente a T en las proximidades de (*a*) una transición de primer orden; (*b*) una transición de segundo orden, (*c*) una transición lambda. En algunas transiciones lambda, C_P alcanza un valor finito muy elevado (en lugar de ∞) en la temperatura de transición.

En una transición de primer orden, se observa que $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ es diferente en las dos fases. C_P puede aumentar (como en la transición del hielo a agua) o disminuir (como en la transición agua → vapor) al pasar de la fase de baja T a la de alta T (véase la Figura 2.15). Justo en la temperatura de la transición, $C_P = dq_P/dT$ es infinito, ya que el sistema absorbe un calor latente no nulo sin cambio en la temperatura (Fig. 7.11*a*).

Existen ciertas transiciones de fase especiales en las cuales $q_P = \Delta H = T\,\Delta S = 0$ y $\Delta V = 0$. Éstas se denominan transiciones **de orden superior** o **continuas**. En estas transiciones, la ecuación de Clapeyron $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ carece de sentido. En una transición de orden superior, $\Delta U = \Delta(H - PV) = \Delta H - P\,\Delta V = 0$. Las transiciones de orden superior conocidas son transiciones de segundo orden o transiciones lambda.

Se define una transición *de segundo orden* como aquella en la cual $\Delta H = T\,\Delta S = 0$, $\Delta V = 0$ y C_P no se hace infinito en la temperatura de transición, sino que cambia en una cantidad finita (Fig. 7.11*b*). Las únicas transiciones de segundo orden que se conocen son las existentes entre el ^{3}He B líquido y el ^{3}He N líquido, entre el ^{3}He A líquido y el ^{3}He N líquido (J. Wilks y D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, 2.ª ed., Oxford, 1987, cap. 9), y entre la conductividad normal y la superconductividad de ciertos metales. Algunos metales, como por ejemplo Hg, Sn, Pb y Al, pasan a ser superconductores con resistencia eléctrica nula cuando se enfrían hasta una temperatura característica (4,2 K para el Hg a 1 atm).

Una *transición lambda* es aquella en la que $\Delta H = T\,\Delta S = 0 = \Delta V$ en la temperatura del punto lambda, T_λ, y C_P sigue uno de los dos comportamientos siguientes: (*a*) C_P tiende a infinito al acercarnos a T_λ desde temperaturas superiores o inferiores a ella (Fig. 7.11*c*), o (*b*) C_P tiende a un valor finito pero muy grande al acercarnos a T_λ desde temperaturas superiores o inferiores a ella, y la pendiente $\partial C_P/\partial T$ es infinita en T_λ (véase el Problema 7.42). La forma de la curva de C_P frente a T recuerda a la de la letra griega λ (lambda). Entre los ejemplos de las transiciones lambda se encuentran las transiciones entre las fases líquidas helio I y helio II del ^{4}He; la transición entre ferromagnetismo y paramagnetismo en metales como Fe o Ni, y las transiciones orden-desorden en ciertas aleaciones, por ejemplo el latón-β, y en ciertos compuestos, como NH_4Cl, HF y CH_4. (Algunas personas utilizan el término transición de segundo orden como sinónimo de transición de orden superior.)

Cuando se enfría el ^{4}He líquido, en cuanto la temperatura se hace menor que T_λ (cuyo valor depende ligeramente de la presión, y es de unos 2 K), una fracción considerable de los átomos entra en un estado superfluido en el que fluyen sin fricción interna. Cuanto menor sea la temperatura por debajo de T_λ, mayor es la fracción de átomos en estado superfluido. (Esto es un efecto mecano-cuántico.) El helio por debajo de T_λ se denomina fase II del helio. Se midió la C_P del ^{4}He a una temperatura que sólo difería de T_λ en 2×10^{-9} K en un experimento llevado a cabo en 1992 a bordo del transbordador espacial *Columbia*, eliminando de esta forma los efectos perturbadores de la gravedad (véase el Problema 7.42 para observar los resultados).

El latón-β es una mezcla casi equimolar de Zn y Cu; para simplificar, supongamos que la mezcla es exactamente equimolar. En la estructura cristalina cada átomo se encuentra rodeado por ocho vecinos inmediatos que se sitúan en los vértices de un cubo. Las fuerzas interatómicas son tales que la disposición de menor energía para los átomos en el cristal es una estructura completamente ordenada, con cada átomo de Zn rodeado de ocho átomos de Cu y cada átomo de Cu rodeado de ocho átomos de Zn. (Imagine dos redes cúbicas interpenetradas, una de átomos de Cu y otra de átomos de Zn.) En el límite del cero absoluto, esta

es la estructura cristalina. Conforme se calienta la aleación desde T próxima a cero, parte de la energía proporcionada se emplea en intercambiar de forma aleatoria átomos de Cu y Zn. El grado de desorden aumenta cuando T aumenta. Este aumento es un fenómeno *cooperativo*, ya que cuanto mayor es el desorden, más fácil es, desde el punto de vista energético, crear más desorden. La velocidad de cambio en el grado de desorden con respecto a T aumenta al aproximarnos a la temperatura del punto lambda, $T_\lambda = 739$ K, y esta velocidad se hace infinita a T_λ, haciendo por tanto infinito C_P en T_λ.

Todo el orden de largo alcance en el sólido desaparece al llegar a T_λ, lo que significa que un átomo que se encuentra en una posición ocupada originalmente por un átomo de Cu a 0 K tiene ahora la misma probabilidad de ser un átomo de Zn que un átomo de Cu. Sin embargo, en T_λ todavía queda un cierto orden de corto alcance, lo que implica que la probabilidad de que un vecino dado de un átomo de Cu sea un átomo de Zn es algo mayor de un 50 % (véase la Figura 7.12 y el Problema 7.40). El orden de corto alcance termina por desaparecer a una temperatura algo mayor que T_λ; cuando esto ocurre, los ocho átomos que rodean a un átomo de Cu incluirán en promedio cuatro átomos de Zn y cuatro átomos de Cu. En T_λ, la velocidad de cambio tanto del orden de corto alcance como del orden de largo alcance respecto a T es infinita.

En el NH_4Cl sólido, cada ion NH_4^+ está rodeado por ocho iones Cl^- en los vértices de un cubo. Los cuatro protones de un ion NH_4^+ se sitúan sobre las líneas que van desde el N a cuatro de los ocho iones Cl^- que lo rodean. Existen dos orientaciones equivalentes de un ion NH_4^+ con respecto a los iones Cl^- que le rodean. A T muy baja, todos los iones NH_4^+ presentan la misma orientación. Cuando T aumenta, las orientaciones de los NH_4^+ se van haciendo más y más aleatorias. Esta transición orden-desorden es una transición lambda. [La situación real del NH_4Cl es todavía más complicada porque se encuentra una transición muy pequeña de primer orden superpuesta sobre la transición lambda; véase B. W. Weiner y C. W. Garland, *J. Chem. Phys.*, **56**, 155 (1972).]

Fíjese en que los efectos de una transición lambda se producen a lo largo de un intervalo de temperaturas. (En el latón-β se observa una capacidad calorífica de exceso significativa desde unos 450 K hasta 850 K, aproximadamente. Muchas otras transiciones lambda se producen a lo largo de intervalos de temperatura mucho menores.) En cualquier instante a lo largo de la transición lambda, *sólo se encuentra presente una fase*. La naturaleza de esta fase cambia de forma continua al aumentar T. Por el contrario, los efectos de una transición de primer orden se producen a una temperatura única, y durante la transición *se encuentran presentes dos fases* (con estructuras diferentes, valores diferentes de V_m y valores diferentes de H_m).

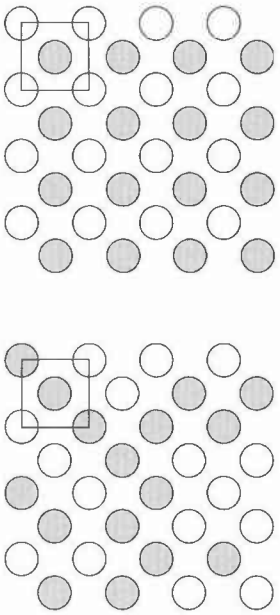


FIGURA 7.12
Análogo bidimensional del latón-β. La figura superior corresponde al cero absoluto, donde los cuatro vecinos contiguos a cada átomo de Cu (sombreados) son átomos de Zn (blancos). La figura inferior corresponde a T_λ, donde la mitad de las posiciones que se encontraban ocupadas por átomos de Cu a $T = 0$ están ocupadas ahora por átomos de Zn (y viceversa). Sin embargo, queda un cierto orden de corto alcance en T_λ, ya que más de la mitad de los pares de vecinos contiguos contienen un átomo de Cu y un átomo de Zn.

7.6 RESUMEN

La regla de las fases $L = C - F + 2 - r - a$ da el número L de grados de libertad para un sistema en equilibrio que contenga C especies químicas y F fases, y que tenga r reacciones químicas independientes y a restricciones adicionales sobre las fracciones molares. L es el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar el estado intensivo del sistema.

La fase estable de un sistema de un componente a una T y P dadas es la fase con la menor $G_m = \mu$ a esa T y P.

La ecuación de Clapeyron $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ da las pendientes de las líneas en un diagrama de fases P-T para un sistema de un componente. La ecuación de Clapeyron dice: (*a*) cómo varía la presión de vapor de un sólido con T (línea OA de la Figura 7.1*a*); (*b*) cómo varía la presión de vapor de un líquido con T o, de forma equivalente, cómo varía el punto de ebullición de un líquido con P (línea AC de la Figura 7.1*a*); (*c*) cómo varía el punto de fusión de un sólido con P (línea AD de la Figura 7.1*a*).

En el equilibrio de fases entre un gas puro y un sólido o un líquido, si se puede despreciar el volumen de la fase condensada y aproximar el gas a comportamiento ideal, la ecuación de Clapeyron se convierte en $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$.

Entre los tipos de cálculos importantes considerados en este capítulo, tenemos:

- La utilización de la regla de las fases para calcular el número de grados de libertad L.
- La utilización de $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ y de datos de presión de vapor para determinar $\Delta_{vap}H_m$ o $\Delta_{sub}H_m$ de una sustancia pura.
- La utilización de $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ y de la presión de vapor a una temperatura para calcular la presión de vapor a otra temperatura.
- La utilización de $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ para determinar el punto de ebullición a una presión dada a partir del punto de ebullición normal.
- La utilización de la ecuación de Clapeyron para determinar la variación del punto de fusión con la presión.
- La utilización de $dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP$ y de datos de $\Delta_f G°$ para calcular la P o T de transición en la conversión de una forma de un sólido a otra.

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Denbigh, cap. 5; *De Heer*, caps. 18, 21; *Zemasnky y Dittman*, cap. 16; *Andrews* (1971), cap. 25.

Presiones de vapor; entalpías y entropías de las transiciones de fase. *Landolt-Börnstein*, 6.ª ed., vol. II, parte 2a, págs. 1-184; vol. II, parte 4, págs. 179-430. D. E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 3.ª ed., McGraw-Hill, 1972, págs. 4-261 hasta 4-315; págs. 4-222 hasta 4-261. *Reid, Prausnitz y Poling*, págs. 656-732. I. Barin y O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, 1973. Tablas termodinámicas TRC (las referencias completas se encuentran en la Sección 5.9). O. Kubaschewski y C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5.ª ed., Pergamon, 1979. J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, vols. I y II, Elsevier, 1950, 1965. *Lide y Kehiaian*, sec. 2.1. Libro Virtual de Química del NIST en webbook.nist.gov/.

PROBLEMAS

Sección 7.1

7.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) Como las tres fases posibles son sólido, líquido y gas, el número máximo posible para el número de fases F en la regla de las fases es 3. (*b*) El número de grados de libertad L es el número de variables necesarias para especificar el estado termodinámico de un sistema.

7.2. Para cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio, calcule el número de grados de libertad L y elija de forma razonable sus variables intensivas independientes. (Prescinda de considerar la ionización del agua.) (*a*) Una disolución acuosa de sacarosa. (*b*) Una disolución acuosa de sacarosa y ribosa. (*c*) Sacarosa sólida y una disolución acuosa de sacarosa y ribosa. (*d*) Sacarosa sólida, ribosa sólida y una disolu-

ción acuosa de sacarosa y ribosa. (*e*) Agua líquida y vapor de agua. (*f*) Una disolución acuosa de sacarosa y vapor de agua. (*g*) Sacarosa sólida, una disolución acuosa de sacarosa y vapor de agua. (*h*) Agua líquida, benceno líquido (estos dos líquidos son esencialmente inmiscibles) y una mezcla de los vapores de ambos líquidos.

7.3. (*a*) Si un sistema tiene C_{ind} componentes independientes, ¿cuál es el número máximo de fases que pueden coexistir en el equilibrio? (*b*) En el libro *Regular Solutions*, de J. H. Hildebrand y R. L. Scott (Prentice-Hall, 1962), hay una fotografía de un sistema con 10 fases líquidas en equilibrio. ¿Qué se puede decir sobre el número de componentes independientes de este sistema?

7.4. (*a*) Para una disolución acuosa de H_3PO_4, escriba las condiciones de equilibrio químico y la condición de electroneutralidad. ¿Cuánto vale *L*? (*b*) Para una disolución acuosa de KBr y NaCl, escriba las relaciones estequiométricas entre las fracciones molares de los iones. ¿Proporciona la condición de electroneutralidad una relación independiente? ¿Cuánto vale *L*?

7.5. Calcule *L* para los sistemas siguientes y haga una elección razonable de las variables intensivas independientes: (*a*) una mezcla gaseosa de N_2, H_2 y NH_3 sin catalizadores presentes (por lo que la velocidad de reacción es cero); (*b*) una mezcla gaseosa de N_2, H_2 y NH_3 con un catalizador, de forma que se establezca el equilibrio químico; (*c*) el sistema de (*b*), con la condición adicional de que todo el N_2 y el H_2 provienen de la disociación del NH_3; (*d*) una mezcla gaseosa de N_2 y N en equilibrio químico, con la condición de que todo el N proviene de la disociación del N_2; (*e*) un sistema formado al calentar $CaCO_3(s)$ puro para descomponerlo parcialmente en $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ y donde, además, parte de los sólidos $CaCO_3$ y CaO ha sublimado. (No se añade desde el exterior nada de CaO o de CO_2.)

7.6. En el ejemplo del HCN(*ac*) de la Sección 7.1 se consideró que la relación de electroneutralidad era $n_{H^+} = n_{OH^-} + n_{CN^-}$. Demuestre que esta ecuación se puede considerar como una relación estequiométrica.

7.7. En un sistema de NaCl(*s*) y NaCl(*ac*) en equilibrio, calcule *L* si se considera que el sólido está compuesto sólo por la especie NaCl y que el soluto presente en la disolución (*a*) se considera compuesto de NaCl (*ac*); (*b*) se considera compuesto de $Na^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$.

7.8. (*a*) Calcule C_{ind} y *L* para el agua líquida pura si consideramos que las especies químicas presentes son H_2O, H^+, OH^- y los dímeros con enlace de hidrógeno $(H_2O)_2$, que se forman en la reacción de asociación $2H_2O \rightleftharpoons (H_2O)_2$. (*b*) ¿Qué pasa con los valores C_{ind} y *L* si también se añaden a la lista de especies los trímeros con enlace de hidrógeno $(H_2O)_3$?

7.9. Calcule la relación entre *L*, C_{ind} y *F* si (*a*) todas las fases del sistema se encuentran separadas por paredes rígidas, permeables y conductoras térmicas; (*b*) todas las fases del sistema se encuentran separadas por paredes móviles, impermeables y conductoras térmicas.

Sección 7.2

7.10. ¿Verdadero o falso? (*a*) El punto de ebullición normal es la temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a 1 atm. (*b*) En el punto crítico de una sustancia pura, las densidades del líquido y el vapor son iguales. (*c*) El valor de *L* más pequeño posible de acuerdo a la regla de las fases es 1. (*d*) El punto de ebullición normal del agua pura es 100 °C exactamente. (*e*) La entalpía de vaporización de un líquido se anula en el punto crítico. (*f*) $L = 1$ a lo largo de una línea del diagrama de fases de un componente puro. (*g*) En el punto triple sólido-líquido-gas de un sistema con un solo componente, $L = 0$. (*h*) El CO_2 no tiene punto de ebullición normal. (*i*) El hielo funde por encima de 0,00 °C si la presión es 100 torr.

7.11. Para cada una de las siguientes condiciones, indique qué fase (sólido, líquido o gas) del H_2O tiene menor potencial químico: (*a*) 25 °C y 1 atm; (*b*) 25 °C y 0,1 torr; (*c*) 0 °C y 500 atm; (*d*) 100 °C y 10 atm; (*e*) 100 °C y 0,1 atm.

7.12. En el diagrama de fases del H_2O de la Figura 7.1*a*, establezca el número de grados de libertad (*a*) a lo largo de la línea AC; (*b*) en la región del líquido; (*c*) en el punto triple A.

7.13. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,76 torr. (*a*) Si se introducen 0,360 g de H_2O en un recipiente vacío de $V = 10,0$ L a 25 °C, establezca qué fase o fases se encuentran presentes en el equilibrio y la masa de H_2O en cada fase. (*b*) Lo mismo que en (*a*), sólo que con $V = 20,0$ L. Indique cualquier aproximación que realice.

7.14. Los puntos de fusión normal y de ebullición normal del Ar son 83,8 y 87,3 K; su punto triple se encuentra a 83,8 K y 0,7 atm, y los valores de su temperatura y presión críticas son 151 K y 48 atm. Establezca si el Ar es un sólido, un líquido o un gas en cada una de las condiciones siguientes: (*a*) 0,9 atm y 90 K; (*b*) 0,7 atm y 80 K; (*c*) 0,8 atm y 88 K; (*d*) 0,8 atm y 84 K; (*e*) 1,2 atm y 83,5 K; (*f*) 1,2 atm y 86 K; (g) 0,5 atm y 84 K.

7.15. La Figura 3.7 muestra un camino reversible isobárico desde el agua líquida a −10 °C y 1 atm hasta el hielo a −10 °C y 1 atm. Utilice la Figura 7.1 como ayuda para diseñar un camino reversible isotérmico entre estos dos estados.

7.16. En cada uno de los pares siguientes, establezca qué sustancia tiene mayor $\Delta_{vap}H_m$ en su punto de ebullición normal: (*a*) Ne o Ar; (*b*) H_2O o H_2S; (*c*) C_2H_6 o C_3H_8.

7.17. El punto de ebullición normal del CS_2 es 319,4 K. Estime los valores de $\Delta_{vap}H_m$ y $\Delta_{vap}S_m$ del CS_2 a la temperatura de ebullición normal utilizando (*a*) la regla de Trouton; (*b*) la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

7.18. Utilice la relación entre entropía y desorden para explicar por qué el valor de $\Delta_{vap}S_m$ en el punto de ebullición

normal para un líquido con enlaces de hidrógeno es mayor que el valor de la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

7.19. Dados los siguientes puntos de ebullición normales: 81,7 K para el CO, 614 K para el antraceno, 1691 K para el $MgCl_2$ y 2846 K para el Cu, (*a*) estime $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ para cada una de estas sustancias de forma tan precisa como pueda; (*b*) utilice las fuentes de datos bibliográficas mencionadas al final del capítulo para localizar los valores experimentales de $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ y calcule los porcentajes de error en sus estimaciones.

7.20. Considere el siguiente proceso reversible e isotérmico en dos pasos: vaporización de un mol del líquido *i* a $T_{pen,i}$ y 1 atm, para dar 1 mol de *i* gaseoso con volumen molar $V_{m,i}$; modificación del volumen del gas *i* desde $V_{m,i}$ hasta un cierto volumen molar V_m^*. Demuestre que si se supone que ΔS_m en el proceso de dos pasos tiene el mismo valor para cualquier líquido, se obtiene la regla de Trouton-Hildebrand-Everett $\Delta_{vap}S_{m,pen} = a + R \ln (T_{pen}/\text{K})$, donde *a* es una constante.

Sección 7.3

7.21. ¿Verdadero o falso? (*a*) Para un cambio de fase reversible a T y P constantes, $\Delta S = \Delta H/T$. (*b*) No se debería aplicar la relación $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ a las transiciones sólido-líquido. (*c*) No se debería aplicar la relación $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ a las transiciones sólido-vapor. (*d*) No se debería aplicar la relación $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ cerca del punto crítico. (*e*) $\int_{T_1}^{T_2} (1/T)\, dT = \ln (T_2 - T_1)$. (*f*) $\int_{T_1}^{T_2} (1/T)\, dT = (\ln T_2)/(\ln T_1)$.

7.22. El punto de ebullición normal del éter dietílico (o simplemente «éter») es 34,5 °C, y su $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ vale 6,38 kcal/mol. Calcule la presión de vapor del éter a 25,0 °C. Indique cualquier aproximación realizada.

7.23. Utilice la ecuación de Clapeyron y los datos del Problema 2.48 para calcular la presión a la que se congela el agua a (*a*) −1,00 °C; (*b*) −10,00 °C. (*c*) Los valores experimentales de estas presiones son 131 atm y 1090 atm. Explique por qué el valor que ha calculado en el apartado (*b*) tiene un error tan grande.

7.24. El calor de fusión del Hg en su punto de fusión normal, −38,9 °C, vale 2,82 cal/g. Las densidades del Hg(*s*) y del Hg(*l*) a −38,9 °C y 1 atm son 14,193 y 13,690 g/cm^3, respectivamente. Calcule el punto de fusión del Hg a (*a*) 100 atm; (*b*) 500 atm.

7.25. (*a*) Repita el ejemplo del etanol de la Sección 7.3 utilizando el valor medio de $\Delta_{vap}H_m$ entre los correspondientes a 25 °C y 78,3 °C, en lugar del valor a 78,3 °C. Compare el resultado con la presión de vapor experimental a 25 °C. (*b*) Los volúmenes molares reales del vapor de etanol en los intervalos de presión y temperatura de este ejemplo son menores que los predichos por $PV_m = RT$. La inclusión de la condición de no idealidad para el vapor ¿mejorará o empeorará la concordancia del resultado de (*a*) con la presión de vapor experimental a 25 °C?

7.26. Se determinó la entalpía media de sublimación del $C_{60}(s)$ (buckminsterfulereno) en el intervalo entre 600 y 800 K, permitiendo que el vapor en equilibrio con el sólido a temperatura constante entrara en un espectrómetro de masas, y midiendo la intensidad integrada I de los picos del C_{60}. Se encontró que la representación de ln (IT/K) frente a T^{-1} tiene una pendiente media de -2.18×10^4 K [C. K. Mathews et al., *J. Phys. Chem.*, **96**, 3566 (1992)]. Se puede demostrar que la presión de vapor del sólido es proporcional a IT (véase el Problema 15.34). Calcule $\Delta_{subl}H_m$ para el $C_{60}(s)$ en este intervalo de temperatura.

7.27. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,76 torr. Calcule el valor medio de ΔH_m para la vaporización del agua en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 100 °C.

7.28. ΔH vale 539,4 cal/g en la vaporización del agua a la temperatura de ebullición normal. (*a*) Muchas bacterias pueden sobrevivir a 100 °C formando esporas. La mayoría de las esporas bacterianas mueren a 120 °C. Por eso, los autoclaves que se utilizan para esterilizar los instrumentos médicos y de laboratorio están presurizados para elevar el punto de ebullición del agua hasta 120 °C. ¿A qué presión hierve el agua a 120 °C? (*b*) ¿Cuál es el punto de ebullición del agua en la cima del Monte Pike (4301 m), donde la presión atmosférica es de unos 446 torr?

7.29. Algunos valores de la presión de vapor del Hg líquido son:

t	80,0 °C	100,0 °C	120,0 °C	140,0 °C
P/torr	0,08880	0,2729	0,7457	1,845

(*a*) Calcule el valor promedio de ΔH_m de vaporización en este intervalo de temperatura, a partir de la representación de ln P frente a $1/T$. (*b*) Calcule la presión de vapor a 160 °C. (*c*) Estime el punto de ebullición normal del Hg. (*d*) Repita el apartado (*b*) utilizando el Solver de la hoja de cálculo para minimizar las sumas de los cuadrados de las desviaciones existentes entre los valores calculados y observados de P.

7.30. Algunos valores de la presión de vapor del CO_2 sólido son:

t	−120,0 °C	−110,0 °C	−100,0 °C	−90,0 °C
P/torr	9,81	34,63	104,81	279,5

(*a*) Calcule el valor promedio de ΔH_m de sublimación en este intervalo de temperatura. (*b*) Calcule la presión de vapor a −75 °C.

7.31. Utilice la regla de Trouton para demostrar que el cambio ΔT que se produce en el punto de ebullición normal

T_{pen} como consecuencia de un cambio pequeño ΔP en la presión es aproximadamente $\Delta T \approx T_{pen}\,\Delta P/(10\ \frac{1}{2}$ atm).

7.32. (*a*) A 0,01 °C, $\Delta_{vap}H_m$ del H_2O vale 45,06 kJ/mol, mientras que $\Delta_{fus}H_m$ del hielo vale 6,01 kJ/mol. Calcule ΔH_m para la sublimación del hielo a 0,01 °C. (*b*) Evalúe la pendiente dP/dT para cada una de las tres curvas que convergen en el punto triple del H_2O. Véase el Problema 2.48 si se necesitan datos adicionales. Indique las aproximaciones realizadas.

7.33. Con frecuencia, los datos de presión de vapor frente a la temperatura se representan por medio de la *ecuación de Antoine*

$$\ln (P/\text{torr}) = A - B/(T/\text{K} + C)$$

donde A, B y C son constantes seleccionadas para ajustar los datos y K = 1 kelvin. La ecuación de Antoine es muy precisa en un intervalo limitado de presiones de vapor, normalmente entre 10 y 1500 torr. Para el H_2O en el intervalo de temperaturas entre 11 °C y 168 °C, las constantes de la ecuación de Antoine son $A = 18{,}3036$, $B = 3816{,}44$, $C = -46{,}13$. (*a*) Utilice la ecuación de Antoine para calcular las presiones de vapor del H_2O a 25 °C y a 150 °C, y compárelas con los valores experimentales, 23,77 torr y 3569 torr. (*b*) Utilice la ecuación de Antoine para calcular $\Delta_{vap}H_m$ del H_2O a 100 °C. Indique las aproximaciones realizadas. (Si quiere resultados más precisos, vea el Problema 8.43.)

7.34. La presión de vapor del $SO_2(s)$ es 1,00 torr a 177,0 K y 10,0 torr a 195,8 K. La presión de vapor del $SO_2(l)$ es 33,4 torr a 209,6 K y 100,0 torr a 225,3 K. (*a*) Calcule la temperatura y la presión del punto triple del SO_2. Indique las aproximaciones realizadas. (*b*) Calcule ΔH_m de fusión del SO_2 en el punto triple.

7.35. El punto de fusión normal del Ni es 1452 °C. La presión de vapor del Ni líquido es 0,100 torr a 1606 °C y 1,00 torr a 1805 °C. El calor de fusión molar del Ni es 4,2$_5$ kcal/mol. Haciendo suposiciones razonables, estime la presión de vapor del Ni sólido a 1200 °C.

Sección 7.4

7.36. A 1000 K y 1 bar, el valor de V_m del grafito es 1,97 cm^3/mol mayor que el del diamante, y $\Delta_f G^\circ_{dj} = 6{,}07$ kJ/mol. Calcule la presión del punto a 1000 K sobre la curva del cambio de fase diamante-grafito.

7.37. La forma estable del estaño a temperatura y presión ambiente es el estaño blanco, que posee una estructura cristalina metálica. Cuando el estaño se usa en la construcción en climas fríos, se puede convertir de forma gradual en la forma alotrópica gris, cuya estructura es no metálica. Utilice los datos del Apéndice para calcular la temperatura por debajo de la cual el estaño gris es la forma estable a 1 bar. Indique cualquier aproximación hecha.

7.38. En el Ejemplo 7.7 de la Sección 7.4 encontramos que la presión de la transición grafito-diamante a 25 °C es 15.100 bar. A 25 °C, el grafito es más compresible que el diamante. Si se tuviera en cuenta este hecho, ¿obtendríamos una presión de transición mayor o menor que 15.100 bar?

Sección 7.5

7.39. Esboce una gráfica de H frente a T para (*a*) una transición de primer orden; (*b*) una transición de segundo orden; (*c*) una transición lambda donde C_P es infinita a T_λ. [*Sugerencia*: Utilice la Ecuación (4.30).] Repita el problema con la gráfica de S frente a T.

7.40. Para el latón-β, llamemos posiciones C_0 a las que ocupan los átomos de Cu a $T = 0$, y llamemos Z_0 a las posiciones ocupadas por Zn a $T = 0$. A cualquier temperatura T, sea r el número de átomos en posiciones correctas (un átomo de Cu en una posición C_0 o uno de Zn en una posición Z_0) y sea w el número de átomos en posiciones erróneas (Cu en una posición Z_0 o Zn en una posición C_0). Se define el *parámetro de orden de largo alcance*, σ_l, como $\sigma_l \equiv (r - w)/(r + w)$. (*a*) ¿Cuánto vale σ_l a $T = 0$? (*b*) ¿Cuánto vale σ_l si todos los átomos se encuentran en posiciones erróneas? ¿Esta situación sería muy ordenada o muy desordenada? (*c*) ¿Cuánto vale σ_l a T_λ, donde el número de átomos en posiciones correctas es igual al de átomos en posiciones erróneas? (*d*) ¿Cuánto vale σ_l en cada uno de los dibujos de la Figura 7.12? Sea n_p el número total de pares de átomos contiguos en el latón-β y sea n_{rp} el número de pares de átomos contiguos correctos (Cu-Zn o Zn-Cu). Se define el *parámetro de orden de corto alcance*, σ_s, como $\sigma_s \equiv 2n_{rp}/n_p - 1$. (*e*) ¿Cuánto vale σ_s a $T = 0$? (*f*) ¿Cuánto vale σ_s en el límite $T \rightarrow \infty$ de desorden absoluto? (g) ¿Cuánto vale σ_s en cada uno de los dibujos de la Figura 7.12? *Nota*: Cuente únicamente los pares de átomos contiguos; éstos son pares con un átomo en el centro de un cuadrado y otro en la esquina de ese cuadrado. (*h*) Dibuje σ_l y σ_s frente a T/T_λ utilizando los resultados de este problema y la información de la Sección 7.5.

7.41. Explique lo que ocurre en la transición lambda orden-desorden del HI(s). (*Sugerencia*: Esta molécula es polar.)

7.42. En el intervalo $T_\lambda - 10^{-2}\ \text{K} < T < T_\lambda - 10^{-9}$ K, los valores medidos para C_P en el He líquido se ajustan a la relación [J. A. Lipa et al., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 944 (1996)]

$$C_P/(\text{J/mol K}) = (A'/\alpha)t^{-\alpha}(1 + Dt^{1/2} + Et) + B$$

donde $A' = 5{,}7015$, $\alpha = -0{,}01285$, $D = -0{,}0228$, $E = 0{,}323$, $B = 456{,}28$ y $t \equiv 1 - T/T_\lambda$. En el intervalo $T_\lambda + 10^{-6}\ \text{K} > T > T_\lambda + 10^{-8}$ K, la misma ecuación es válida, si se sustituye A' por $A = 6{,}094$ y t por $s \equiv T/T_\lambda - 1$. (*a*) Suponga que estas expresiones son válidas hasta T_λ y calcule C_P en T_λ. (*b*) Calcule $\partial C_P/\partial T$ en T_λ. (*c*) Utilice una hoja de cálculo u otro programa para representar gráficamente C_P frente a $(T - T_\lambda)/T_\lambda$ en la región próxima a T_λ. (α se denomina *exponente crítico*. Existe una teoría importante dedicada a la predicción de α y

otros exponentes críticos en transiciones de fase continuas. Véase J. J. Binney et al., *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford, 1992.)

General

7.43. ¿Quién tiene mayor presión de vapor a −20 °C, el hielo o el agua líquida subenfriada? Explíquelo.

7.44. En el punto triple sólido-líquido-vapor de una sustancia pura, ¿qué curva tiene mayor pendiente, la sólido-vapor o la líquido-vapor? Explique la respuesta.

7.45. Un vaso de precipitados, que se encuentra a nivel del mar, contiene agua pura. Calcule la diferencia entre el punto de congelación del agua en la superficie y el del agua que se encuentra 10 cm por debajo de la superficie.

7.46. En el fondo del océano en la sima de las Galápagos existen fuentes hidrotérmicas de las que emana agua calentada a 350 °C, a una profundidad de 3000 m. ¿Hervirá este agua o permanecerá líquida a esa profundidad? La presión de vapor del agua es 163 atm a 350 °C. (El calor de esta agua se usa como fuente de energía por las bacterias oxidantes de sulfuros que se encuentran en los tejidos de los gusanos tubulares que viven en el fondo del océano.)

7.47. En el Problema 4.29*b* encontramos que ΔG vale −2,76 cal/g en la transformación del agua subenfriada a hielo, cuando ambos se encuentran a −10 °C y 1 atm. La presión de vapor del hielo es 1,950 torr a −10 °C. Calcule la presión de vapor del agua subenfriada a −10 °C. Desprecie el efecto de los cambios de presión sobre G_m en las fases condensadas.

7.48. La presión de vapor del agua líquida a 0,01 °C es 4,585 torr. Calcule la presión de vapor del hielo a 0,01 °C.

7.49. (*a*) Considere un sistema bifásico, donde una fase está constituida por el líquido A puro y la segunda fase es una mezcla de gases ideales compuesta por el vapor de A y un gas inerte B (que se supone insoluble en el líquido A). La presencia del gas B modifica μ_A^l, el potencial químico del líquido A, ya que B aumenta la presión total ejercida sobre la fase líquida. Sin embargo, como se ha supuesto que el vapor es ideal, la presencia de B no afecta a μ_A^g, el potencial químico de A en la fase vapor [véase la Ecuación (6.4)]. Como consecuencia de su efecto sobre μ_A^l, el gas B afecta a la posición del equilibrio líquido-vapor, y su presencia modifica la presión de vapor de equilibrio de A. Imagine un cambio isotérmico infinitesimal dP en la presión total P del sistema. Demuestre que da lugar a un cambio dP_A en la presión de vapor de A, que viene dado por

$$\frac{dP_A}{dP} = \frac{V_{m,A}^l}{V_{m,A}^g} = \frac{V_{m,A}^l P_A}{RT} \qquad \text{a } T \text{ constante} \qquad (7.25)$$

La Ecuación (7.25) se suele denominar ecuación de Gibbs. Como $V_{m,A}^l$ es mucho menor que $V_{m,A}^g$, la presencia del gas B a presiones bajas o moderadas tiene sólo un efecto pequeño sobre la presión de vapor de A. (*b*) La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,76 torr. Calcule la presión de vapor del agua a 25 °C en presencia de 1 atm de un gas ideal inerte insoluble en agua.

7.50. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,766 torr. Calcule ΔG_{298}° para el proceso $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$. Suponga que el vapor es ideal. Compare su resultado con el valor que se calcula a partir de los datos del Apéndice.

7.51. El benceno sigue la regla de Trouton, y su punto de ebullición normal es 80,1 °C. (*a*) Utilice (7.22) para deducir una ecuación que dé la presión de vapor del benceno en función de T. (*b*) Calcule la presión de vapor del C_6H_6 a 25 °C. (*c*) Calcule el punto de ebullición del C_6H_6 a 620 torr.

7.52. Algunos valores para la presión de vapor del $H_2O(l)$ son 4,258 torr a −1,00 °C, 4,926 torr a 1,00 °C, 733,24 torr a 99,00 °C y 787,57 torr a 101,00 °C. (*a*) Calcule ΔH_m, ΔS_m y ΔG_m para el equilibrio de vaporización del $H_2O(l)$ a 0 °C y a 100 °C. Explique por qué el valor calculado para $\Delta_{vap}H_m$ a 100 °C difiere ligeramente del valor verdadero. (*b*) Calcule ΔH° y ΔS° para la vaporización del $H_2O(l)$ a 0 °C; utilice aproximaciones razonables. La presión de vapor del agua a 0 °C es 4,58 torr.

7.53. Se prepara una disolución mezclando n_A^e moles del disolvente A con n_B^e moles del soluto B. La e viene de estequiométrico, indicando que estos números de moles no son los que van a encontrarse necesariamente en la disolución, ya que A y B pueden participar en reacciones en la disolución. En la disolución, A y B reaccionan para formar E y F de acuerdo a

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons e\text{E} + f\text{F}$$

Si $b = 0$, esta reacción podría ser la disociación o la asociación del disolvente; si $b \neq 0$, la reacción podría ser la solvatación del soluto B. No se añade ninguna cantidad de E o F desde el exterior. Por lo tanto, $C_{ind} = C - r - a = 4 - 1 - 1 = 2$.

Sean dn_A^e y dn_B^e los moles de A y B que se añaden a la disolución desde el exterior. Esta adición desplaza el equilibrio químico hacia la derecha, y el avance de la reacción se modifica en $d\xi$. Como $dn_i = \nu_i\, d\xi$ en la reacción, el cambio real en el número de moles de A es $dn_A = dn_A^e + \nu_A\, d\xi = dn_A^e - a\, d\xi$. La magnitud $\Sigma_i \mu_i dn_i$ que aparece en la ecuación de Gibbs para dG es $\Sigma_i \mu_i dn_i = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \mu_E\, dn_E + \mu_F\, dn_F$. (*a*) Demuestre que

$$\sum_i \mu_i dn_i = \mu_A dn_A^e + \mu_B dn_B^e$$

suponiendo que se mantiene el equilibrio químico. Por lo tanto, podemos extender la suma sólo a los componentes independientes A y B e ignorar la solvatación, la asociación o la disociación. (*b*) Utilice el resultado del apartado (*a*) para demostrar que

$$\mu_A = (\partial G/\partial n_A^e)_{T,P,n_B^e}$$

7.54. Para presiones inferiores a 10^4 atm, ¿cuáles de las siguientes fases pueden existir a temperaturas arbitrariamente próximas al cero absoluto: (*a*) $H_2O(s)$; (*b*) $H_2O(l)$; (*c*) $H_2O(g)$?

7.55. ¿Verdadero o falso? (*a*) En un sistema de un componente, el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio es tres. (*b*) La ecuación $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ es exacta. (*c*) La ecuación $d \ln P/dT = \Delta H_m/(RT^2)$ es exacta. (*d*) Cuando tres fases coexisten en equilibrio en un sistema de un componente, una de las fases debe ser un gas, otra debe ser un líquido y la restante debe ser un sólido. (*e*) En un sistema de un componente, la fase más estable a una T y P dadas es la fase con menor G_m. (*f*) El H_2O sólida no puede existir a 100 °C como una fase estable. (*g*) En una sustancia pura, la presión de vapor del sólido es igual a la presión de vapor del líquido en la temperatura del punto triple. (*h*) El agua líquida no puede existir a 1 atm y 150 °C. (*i*) Si las fases α y β de un sistema cerrado se encuentran en equilibrio, entonces μ^α debe ser igual a μ^β.

CAPÍTULO

8

GASES REALES

8.1

FACTORES DE COMPRESIBILIDAD

Un gas ideal sigue la ecuación de estado $PV_m = RT$. Este capítulo examina el comportamiento P-V-T de los gases reales.

Para medir la desviación de la idealidad en el comportamiento de un gas real, definimos el **factor de compresibilidad** o **factor de compresión** Z de un gas como

$$Z(P, T) \equiv PV_m/RT \tag{8.1}$$

No confunda el factor de compresibilidad Z con el coeficiente de compresibilidad isotérmica κ. Como en (8.1) aparece V_m, que es una función de T y P (Sec. 1.7), Z es una función de T y P. Para un gas ideal, $Z = 1$ a todas las temperaturas y presiones. En la Figura 8.1*a* se representa la variación de Z con P a 0 °C para

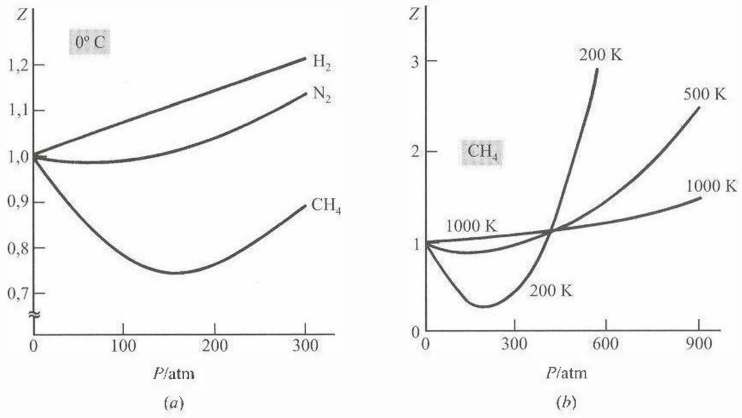


FIGURA 8.1
(*a*) Factores de compresibilidad de algunos gases a 0 °C. (*b*) Factores de compresibilidad del metano a varias temperaturas.

varios gases. La Figura 8.1*b* muestra la variación de Z con P para el CH_4 a varias temperaturas. Fíjese que $Z = V_m/V_m^{id}$ y que $Z = P/P_{id}$, donde V_m^{id} es el volumen molar de un gas ideal a la misma T y P que el gas real, y P_{id} es la presión de un gas ideal a la misma T y V_m del gas real. Cuando $Z < 1$, el gas ejerce una presión menor que la que tendría si fuera ideal. La Figura 8.1*b* muestra que, a presiones altas, la P del gas puede ser fácilmente 2 ó 3 veces mayor o menor que P_{id}.

Las curvas de la Figura 8.1 muestran que se tiende al comportamiento ideal ($Z = 1$) en el límite $P \to 0$ y también en el límite $T \to \infty$. En cada uno de estos límites, el volumen de una cantidad finita de gas tiende a infinito y la densidad tiende a cero. Las desviaciones respecto a la idealidad se deben a las fuerzas intermoleculares y al volumen no nulo ocupado por las propias moléculas. Cuando la densidad es nula, las moléculas se encuentran infinitamente alejadas entre sí, por lo que las fuerzas intermoleculares son cero. Cuando el volumen es infinito, el volumen ocupado por las propias moléculas es despreciable frente al volumen infinito ocupado por el gas. Por eso se cumple la ecuación de estado del gas ideal en el límite de densidad de gas nula.

Un gas real sigue entonces la ecuación $PV = ZnRT$. Existen tablas con datos numéricos de $Z(P, T)$ para muchos gases.

8.2 ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS REAL

Es mejor utilizar una fórmula algebraica para representar la ecuación de estado de un gas real que recurrir a las tablas numéricas de Z. La ecuación más conocida entre éstas es la **ecuación de Van der Waals**:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \qquad \text{o} \qquad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \tag{8.2}$$

donde hace falta dividir la primera ecuación por $V_m - b$ para despejar P. Además de la constante R de los gases, la ecuación de Van der Waals contiene otras dos constantes, a y b, cuyos valores son diferentes para gases distintos. En la Sección 8.4 se explica un método para determinar los valores de a y b. El término a/V_m^2 en (8.2) pretende incorporar el efecto de las fuerzas intermoleculares atractivas en la presión del gas. Este término disminuye conforme aumentan V_m y la distancia intermolecular media. El volumen no nulo de las propias moléculas hace que el volumen disponible para el movimiento de las moléculas sea menor que V, por lo que se resta un cierto volumen b de V_m. El volumen b es aproximadamente el mismo que el volumen molar del sólido o el líquido, donde las moléculas están juntas; b es aproximadamente el volumen excluido por las fuerzas intermoleculares repulsivas. La ecuación de Van der Waals supone una mejora sustancial sobre la ecuación del gas ideal, pero no es aceptable a presiones muy elevadas, y su precisión global es mediocre.

Una ecuación de estado de dos parámetros que resulta bastante exacta para gases es la **ecuación de Redlich-Kwong** [O. Redlich y J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)]:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}} \tag{8.3}$$

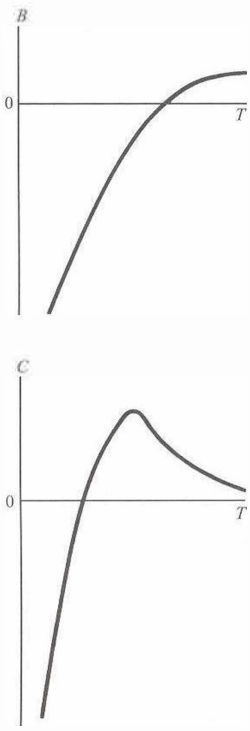


FIGURA 8.2
Variaciones típicas del segundo y tercer coeficientes del virial, $B(T)$ y $C(T)$, con la temperatura.

que es útil en intervalos muy amplios de T y P. Los valores de los parámetros a y b de Redlich-Kwong para un gas determinado son distintos a los de los parámetros a y b de Van der Waals.

La mecánica estadística demuestra (véase la Sección 22.11) que se puede expresar la ecuación de estado de un gas real a presiones no demasiado elevadas mediante el siguiente desarrollo en serie de potencias de $1/V_m$:

$$PV_m = RT\left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \cdots\right] \tag{8.4}$$

Esta es la **ecuación de estado del virial**. Los coeficientes B, C, ..., que son únicamente función de T, son el **segundo, tercero, ... coeficientes del virial**. Se determinan a partir de medidas experimentales de datos P-V-T de gases (Probs. 8.38 y 10.65). Normalmente, la precisión limitada de los datos sólo permite la evaluación de $B(T)$ y algunas veces de $C(T)$. En la Figura 8.2 se representa el comportamiento típico de B y C frente a T. Algunos valores de $B(T)$ para el Ar son:

B/(cm^3/mol)	−251	−184	−86	−47	−28	−16	−1	7	12	22
T/K	85	100	150	200	250	300	400	500	600	1000

La mecánica estadística proporciona ecuaciones que relacionan los coeficientes del virial con la energía potencial de las fuerzas intermoleculares.

Una forma equivalente a (8.4) para la ecuación del virial utiliza un desarrollo en serie de potencias de P:

$$PV_m = RT\,[1 + B^\dagger(T)P + C^\dagger(T)P^2 + D^\dagger(T)P^3 + \cdots] \tag{8.5}$$

La relaciones entre los coeficientes $B^\dagger$, $C^\dagger$, ... y los B, C, ... de (8.4) se obtienen en el Problema 8.4. El resultado que se encuentra es

$$B = B^\dagger RT, \qquad C = (B^{\dagger 2} + C^\dagger)R^2T^2 \tag{8.6}$$

Si el valor de P no es alto, los términos siguientes a C/V_m^2 o $C^\dagger P^2$ en (8.4) y (8.5) suelen ser despreciables y pueden omitirse. A presiones elevadas, los términos de orden superior llegan a ser importantes. A presiones muy altas, la ecuación del virial falla. Para gases a presiones de hasta unas pocas atmósferas, se pueden despreciar los términos posteriores al segundo en (8.4) y (8.5), siempre que T no sea muy baja; la Ecuación (8.5) pasa a ser

$$V_m = RT/P + B \qquad P \text{ baja} \tag{8.7}$$

donde se ha utilizado (8.6). La Ecuación (8.7) proporciona una forma conveniente y precisa de corregir los efectos de no idealidad a P baja. La Ecuación (8.7) demuestra que cuando P es baja, el segundo coeficiente del virial $B(T)$ representa la corrección al volumen molar del gas ideal, RT/P. Por ejemplo, para el Ar(g) a 250,00 K y 1,0000 atm, la ecuación del virial truncada (8.7) y los valores del Ar en la tabla anterior conducen a $V_m = RT/P + B = 20515$ cm^3/mol − 28 cm^3/mol = = 20487 cm^3/mol.

Multiplicando la ecuación de Van der Waals (8.2) por V_m/RT se obtiene el factor de compresibilidad $Z \equiv PV_m/RT$ de un gas de Van der Waals (vdW):

$$\frac{PV_m}{RT} = Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \qquad \text{gas de vdW}$$

donde se han dividido el numerador y el denominador de la primera fracción por V_m. Como $1/(1 - b/V_m)$ es mayor que 1, las repulsiones intermoleculares (representadas por la constante b) tienden a hacer Z mayor que 1 y P mayor que P_{id}. Como $-a/RTV_m$ es negativo, las atracciones intermoleculares (representadas por la constante a) tienden a reducir Z y a hacer P menor que P_{id}.

El valor de b es aproximadamente igual al volumen molar del líquido, por lo que tendremos $b < V_m$ para el gas y $b/V_m < 1$. Por lo tanto, podemos utilizar el siguiente desarrollo en serie de $1/(1 - b/V_m)$:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots \qquad \text{para } |x| < 1 \qquad (8.8)$$

Probablemente recuerde (8.8) de estudios anteriores sobre series geométricas. También se puede deducir la Ecuación (8.8) mediante un desarrollo en serie de Taylor (Sec. 8.9). Utilizando (8.8) con $x = b/V_m$ se obtiene

$$\frac{PV_m}{RT} = Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \cdots \qquad \text{gas de vdW} \qquad (8.9)$$

Con esto, la ecuación de Van der Waals tiene la misma forma que la ecuación del virial (8.4). El valor del segundo coeficiente del virial predicho por la ecuación de Van der Waals es $B(T) = b - a/RT$.

A presiones bajas, V_m es mucho mayor que b y los términos b^2/V_m^2, b^3/V_m^3, ... se pueden despreciar, obteniéndose $Z \approx 1 + (b - a/RT)/V_m$. A T baja (y P baja) se cumple $a/RT > b$, por lo que $b - a/RT$ es negativo, Z es menor que 1 y P es menor que P_{id} (al igual que en las regiones de P baja de las curvas del CH_4 a 200 K y 500 K en la Figura 8.1*b*). A T bajas, las atracciones intermoleculares (la constante a de Van der Waals) son más importantes que las repulsiones intermoleculares (la constante b de Van der Waals) a la hora de determinar el valor de P. A T altas (y P bajas), se cumple que $b - a/RT > 0$, $Z > 1$ y $P > P_{id}$ (como en la curva de 1000 K de la Figura 8.1*b*). A T elevadas, las moléculas chocan entre sí con más fuerza que a T bajas, lo que aumenta la influencia de las repulsiones sobre P.

De forma semejante al efecto de T sobre Z cuando P es baja, el coeficiente de Joule-Thomson μ_{JT} pasa de valores positivos a negativos cuando T aumenta (Fig. 2.9), como consecuencia de la influencia creciente de las repulsiones (véase el Problema 8.39).

Una comparación entre distintas ecuaciones de estado para gases [K. K. Shah y G. Thodos, *Ind. Eng. Chem.*, **57**(3), 30 (1965)] concluyó que la ecuación de Redlich-Kwong es la mejor ecuación de estado de dos parámetros. Debido a su simplicidad y exactitud, la ecuación de Redlich-Kwong se ha utilizado con mucha frecuencia.

Mezclas de gases. Hasta ahora hemos considerado gases reales puros. En una mezcla de gases reales, V depende de las fracciones molares tanto como de T y P. Una aproximación al comportamiento P-V-T de mezclas de gases reales es utili-

zar una ecuación de estado de dos parámetros como la de Van der Waals o la de Redlich-Kwong, considerando que los parámetros a y b son función de la composición de la mezcla. En una mezcla de dos gases, 1 y 2, es frecuente hacer

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} + x_2^2 a_2 \quad \text{y} \quad b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \tag{8.10}$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes. El parámetro b está relacionado con el tamaño molecular, por lo que se toma como un promedio ponderado de b_1 y b_2. El parámetro a está relacionado con las atracciones intermoleculares. La magnitud $(a_1 a_2)^{1/2}$ es una estimación de lo que podrían ser las interacciones intermoleculares entre las moléculas del gas 1 y del gas 2. Al aplicar una ecuación de estado a una mezcla, se interpreta que V_m representa el **volumen molar medio** del sistema, definido por

$$V_m \equiv V/n_{tot} \tag{8.11}$$

En la ecuación de estado del virial, el segundo coeficiente del virial para una mezcla de dos gases es $B = x_1^2 B_1 + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_2$, donde B_{12} conviene determinarlo a partir de datos experimentales de la mezcla, pero se puede estimar toscamente como $B_{12} \approx \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$.

La **regla de mezcla** (8.10) funciona bien únicamente si las moléculas de los gases 1 y 2 son similares (por ejemplo, dos hidrocarburos). Para mejorar su comportamiento, con frecuencia se sustituye la expresión de a en (8.10) por $a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12})(a_1 a_1)^{1/2} + x_2^2 a_2$, donde k_{12} es una constante cuyo valor se encuentra ajustando los datos experimentales de los gases 1 y 2, y es diferente para pares de gases distintos. Se han propuesto otras muchas reglas de mezcla [véase P. Ghosh, *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 379 (1999)].

8.3 CONDENSACIÓN

Si se aumenta suficientemente la presión, cualquier gas real condensa al líquido siempre y cuando T se encuentre por debajo de la temperatura crítica. En la Figura 8.3 se representan varias isotermas del H_2O en un diagrama P-V. (Estas isotermas corresponden a líneas verticales en el diagrama de fases P-T de la Figura 7.1.) Para temperaturas inferiores a 374 °C, el gas condensa a líquido al aumentar P. Considere la isoterma a 300 °C. Para pasar de R a S, empujamos lentamente el pistón, haciendo que decrezcan V y V_m y aumentando P, mientras se mantiene el gas en un baño a temperatura constante. Una vez alcanzado el punto S, se observa que si se sigue empujando el pistón se produce la condensación de parte del gas. Según se sigue reduciendo el volumen, se licua más gas hasta que en el punto W ya sólo tenemos líquido (véase la Figura 8.4). En todos los puntos de la isoterma comprendidos entre S y W tenemos dos fases presentes. Más aún, la presión del gas en contacto con el líquido (su presión de vapor) permanece constante en todos los puntos comprendidos entre S y W. (Los términos **vapor saturado** y **líquido saturado** se refieren al gas y el líquido en equilibrio mutuo; entre el punto S y el punto W, las fases vapor y líquida se encuentran saturadas.) Al seguir empujando el pistón y pasar del punto W al Y, observamos un aumento muy acusado de la presión correspondiente a una pequeña disminución del volumen;

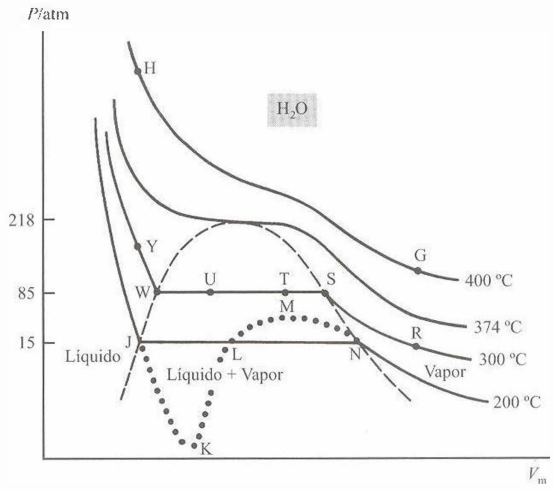


FIGURA 8.3
Isotermas del H_2O (líneas continuas). No dibujado a escala. La línea discontinua separa la región de dos fases de las regiones de una fase. El punto crítico se encuentra en el máximo de la línea discontinua y tiene $V_m = 56\ cm^3/mol$. En la región de dos fases, $V_m = V/n_{tot}$. (La curva punteada muestra el comportamiento de una isoterma de Van der Waals o de Redlich-Kwong en la región de dos fases; véase Sección 8.4.)

los líquidos son relativamente incompresibles. La isoterma RSTUWY de la Figura 8.3 corresponde a la línea vertical RSY de la Figura 7.1.

Por encima de la temperatura crítica (374 °C para el agua) ninguna compresión puede hacer que aparezca una fase líquida en equilibrio con el gas. Según nos acercamos a la isoterma crítica desde temperaturas inferiores, la longitud de la parte horizontal de la isoterma, que es donde coexisten líquido y gas, va disminuyendo hasta que se anula en el punto crítico. Los volúmenes molares del líquido saturado y el gas saturado a 300 °C vienen dados por los puntos W y S. Conforme T aumenta, la diferencia entre los volúmenes molares del líquido saturado y el vapor saturado disminuye, desapareciendo en el punto crítico (Fig. 7.2).

La presión, temperatura y volumen molar en el punto crítico se denominan **presión crítica** P_c, **temperatura crítica** T_c y **volumen (molar) crítico**, $V_{m,c}$. En la Tabla 8.1 se recogen algunos datos de estas magnitudes.

En la mayoría de las sustancias, T_c es aproximadamente 1,6 veces la temperatura absoluta T_{pen} del punto de ebullición normal: $T_c \approx 1{,}6\ T_{pen}$. Además, $V_{m,c}$ suele ser unas 2,7 veces el volumen molar $V_{m,pen}$ del punto de ebullición normal. El valor de P_c suele encontrarse entre 10 y 100 atm. Por encima de T_c, la energía cinética molecular (cuyo valor promedio es de $\frac{3}{2}kT$ por molécula) es lo suficientemente grande como para superar a las fuerzas de atracción intermolecular, por lo

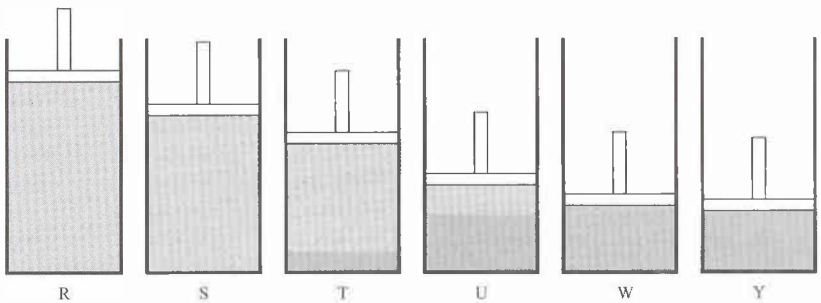


FIGURA 8.4
Condensación de un gas. El sistema está rodeado por un baño de T constante (que no se muestra).

TABLA 8.1

Constantes críticas

Especies	T_c/K	P_c/atm	$V_{m,c}$/(cm^3/mol)	Especies	T_c/K	P_c/atm	$V_{m,c}$/(cm^3/mol)
Ne	44,4	27,2	41,7	CO_2	304,2	72,88	94,0
Ar	150,9	48,3	74,6	HCl	324,6	82,0	81
N_2	126,2	33,5	89,5	CH_3OH	512,5	80,8	117
H_2O	647,1	217,8	56,0	n-C_8H_{18}	568,8	24,5	492
D_2O	643,9	213,9	56,2	C_3H_8	369,8	41,9	203
H_2S	373,2	88,2	98,5	I_2	819	115	155
				Ag	7480	5000	58

que ninguna presión aplicada podrá hacer que el gas condense. En la temperatura T_{pen}, la fracción de moléculas que poseen una energía cinética suficiente como para escapar de las atracciones intermoleculares es lo suficientemente grande como para hacer que la presión de vapor sea igual a 1 atm. Tanto T_c como T_{pen} vienen determinadas por las fuerzas intermoleculares, por lo que existe una correlación entre T_c y T_{pen}.

Normalmente, cuando se piensa en el paso de un gas a un líquido, uno imagina un proceso que involucra un cambio repentino de densidad entre el gas y el líquido, por lo que en el proceso de condensación se pasa por una región de dos fases. Por ejemplo, en la isoterma RSTUWY de la Figura 8.3 se encuentran dos fases en los puntos comprendidos entre S y W: una fase gaseosa con volumen molar V_{mS} y una fase líquida con volumen molar V_{mW}. (Como T y P permanecen constantes a lo largo de la línea SW, los volúmenes molares del gas y del líquido permanecen constantes a lo largo de la línea SW. Las cantidades existentes de gas y de líquido cambian al pasar de S a W, por lo que los volúmenes reales del gas y del líquido varían a lo largo de SW.) Como $V_{mS} > V_{mW}$, la densidad del gas es menor que la densidad del líquido. Sin embargo, como se indicó en la Sección 7.2, se puede transformar un gas en un líquido en un proceso en el cual sólo hay una fase presente, cuya densidad no muestra cambios discontinuos. Por ejemplo, en la Figura 8.3 se podría ir verticalmente desde R hasta G, después isotérmicamente hasta H, y por último descender verticalmente hasta Y. Finalizamos con un líquido en el punto Y, pero a lo largo del proceso RGHY las propiedades del sistema varían de forma continua y no existe ningún punto en el que se pueda decir que el sistema cambia de gas a líquido.

Por lo tanto, existe una continuidad entre los estados gaseoso y líquido. Como consecuencia de esta continuidad, se utiliza el término **fluido** para referirse tanto a un líquido como a un gas. Lo que se denomina normalmente un líquido podría considerarse como un gas muy denso. Sólo cuando se encuentran presentes ambas fases en el sistema existe una distinción clara entre los estados líquido y gaseoso. Sin embargo, en un sistema fluido con una sola fase, es costumbre definir como **líquido** al fluido cuya temperatura se encuentra por debajo de la temperatura crítica T_c y cuyo volumen molar es menor que $V_{m,c}$ (por lo que su densidad es mayor que la densidad crítica). Si no se cumplen estas dos condiciones, el fluido se denomina un ***gas***. Algunos hacen todavía una distinción adicional entre *gas* y *vapor*, pero aquí utilizaremos estas dos palabras indistintamente.

Un **fluido supercrítico** es aquel cuya temperatura T y presión P cumplen $T > T_c$ y $P > P_c$. Un fluido supercrítico tiene en general una densidad típica de un líquido pero su viscosidad (Sec. 16.3) es mucho menor que los valores típicos

de un líquido y su coeficiente de difusión (Sec. 16.4) es mucho mayor que en los líquidos. El CO_2 supercrítico se utiliza comercialmente como disolvente en la obtención de café descafeinado. Tanto el agua supercrítica como en condiciones cercanas al punto crítico se comporta como un buen disolvente de los compuestos orgánicos, y se está estudiando su uso como disolventes que no dañan el medio ambiente en reacciones orgánicas (*Chem. Eng. News*, 3 enero 2000, pág. 26).

8.4 DATOS CRÍTICOS Y ECUACIONES DE ESTADO

Se pueden utilizar los datos del punto crítico para determinar los parámetros de ciertas ecuaciones de estado, como la ecuación de Van der Waals. A lo largo de una línea horizontal de dos fases, como la línea WS de la Figura 8.3, la isoterma tiene una pendiente nula; $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$ a lo largo de WS. El punto crítico es el límite de una serie de estas líneas horizontales de dos fases. Por lo tanto, la condición $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$ también se cumple en el punto crítico. La Figura 8.3 muestra cómo a lo largo de la isoterma crítica (374 °C) la pendiente $(\partial P/\partial V_m)_T$ es cero en el punto crítico y toma valores negativos a ambos lados del mismo. Como consecuencia, la función $(\partial P/\partial V_m)_T$ tiene un máximo en el punto crítico. Cuando una función de V_m presenta un máximo en un punto, su derivada respecto a V_m se anula en ese punto. Por lo tanto, $(\partial/\partial V_m)_T(\partial P/\partial V_m)_T \equiv (\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0$ en el punto crítico. Entonces,

$$(\partial P/\partial V_m)_T = 0 \quad \text{y} \quad (\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0 \qquad \text{en el punto crítico} \qquad (8.12)$$

Estas condiciones nos permiten determinar los parámetros de las ecuaciones de estado.

Por ejemplo, derivando la ecuación de Van der Waals (8.2), se obtiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

Entonces, aplicando las condiciones (8.12), queda

$$\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} = \frac{2a}{V_{m,c}^3} \qquad \text{y} \qquad \frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} = \frac{3a}{V_{m,c}^4} \qquad (8.13)$$

Más aún, la propia ecuación de Van der Waals aplicada al punto crítico da

$$P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2} \qquad (8.14)$$

Dividiendo la primera ecuación de (8.13) entre la segunda se obtiene $V_{m,c} - b = 2V_{m,c}/3$, o bien

$$V_{m,c} = 3b \qquad (8.15)$$

Sustituyendo $V_{m,c} = 3b$ en la primera ecuación de (8.13) se obtiene $RT_c/4b^2 = 2a/27b^3$, de donde resulta

$$T_c = 8a/27Rb \tag{8.16}$$

Sustituyendo (8.15) y (8.16) en (8.14) se obtiene $P_c = (8a/27b)/2b - a/9b^2$, o bien

$$P_c = a/27b^2 \tag{8.17}$$

Por lo tanto, disponemos de *tres* ecuaciones [(8.15) a (8.17)] que relacionan las tres constantes críticas P_c, $V_{m,c}$ y T_c con los *dos* parámetros que queremos determinar, a y b. Si la ecuación de Van der Waals fuera exacta en la región crítica, no importaría qué dos ecuaciones concretas entre las tres disponibles se utilizaran para despejar a y b. Sin embargo, éste no es el caso, y los valores que se obtienen para a y b dependen de cuáles sean las dos ecuaciones escogidas entre las tres expresiones de las constantes críticas. Lo normal es escoger P_c y T_c, que se conocen de forma más exacta que $V_{m,c}$. Despejando a y b de (8.16) y (8.17), se obtiene

$$b = RT_c/8P_c, \qquad a = 27R^2T_c^2/64P_c \qquad \text{gas de vdW} \tag{8.18}$$

Algunos valores de a y b de Van der Waals calculados a partir de la Ecuación (8.18) y de los datos de P_c y T_c de la Tabla 8.1 son:

Gas	Ne	N_2	H_2O	HCl	CH_3OH	n-C_8H_{18}
$10^{-6}a/(\text{cm}^6\ \text{atm}\ \text{mol}^{-2})$	0,21	1,35	5,46	3,65	9,23	37,5
$b/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$	16,7	38,6	30,5	40,6	65,1	238

A partir de (8.15), $V_{m,c} = 3b$. Además, $V_{m,c} \approx 2{,}7V_{m,pen}$ (Sec. 8.3), siendo $V_{m,pen}$ el volumen molar del líquido en su punto de ebullición normal. Por tanto, b tiene aproximadamente el mismo valor que $V_{m,pen}$ (como se indicó en la Sección 8.2). $V_{m,pen}$ es un poco mayor que el volumen de las propias moléculas. Observe en los datos tabulados de b que cuanto mayor es la molécula, mayor es el valor de b. Recuerde que el parámetro a de Van der Waals está relacionado con las atracciones intermoleculares. Cuanto mayores sean las interacciones intermoleculares, mayor es el valor de a.

Combinando las ecuaciones entre (8.15) y (8.17) se demuestra que la ecuación de Van der Waals predice un factor de compresibilidad en el punto crítico:

$$Z_c \equiv P_cV_{m,c}/RT_c = \tfrac{3}{8} = 0{,}375 \tag{8.19}$$

Este valor puede compararse con la predicción del gas ideal $P_cV_{m,c}/RT_c = 1$. El 80 % de los valores conocidos de Z_c se encuentran entre 0,25 y 0,30, valores considerablemente menores al predicho por la ecuación de Van der Waals. El valor de Z_c más pequeño que se conoce es 0,12 para el HF; el más grande es 0,46 para el CH_3NHNH_2.

Para la ecuación de Redlich-Kwong, un tratamiento similar da (se omite la deducción, ya que las operaciones involucradas son complejas):

$$a = R^2T_c^{5/2}/9(2^{1/3} - 1)P_c = 0{,}42748R^2T_c^{5/2}/P_c \tag{8.20}$$

$$b = (2^{1/3} - 1)RT_c/3P_c = 0{,}08664RT_c/P_c \tag{8.21}$$

$$P_cV_{m,c}/RT_c = \tfrac{1}{3} = 0{,}333 \tag{8.22}$$

Para utilizar una ecuación de estado de dos parámetros, necesitamos conocer la presión y temperatura críticas de la sustancia, que nos permitan evaluar esos parámetros. Si no se conocen P_c y T_c, se pueden estimar con una precisión de unas pocas unidades por ciento mediante métodos de contribución de grupos (Sec. 5.10) (véase *Reid, Prausnitz y Poling*, sec. 2-2).

Como existe una continuidad entre los estados líquido y gaseoso, sería posible desarrollar una ecuación de estado que se aplique tanto a líquidos como a gases. La ecuación de Van der Waals falla a la hora de reproducir las isotermas en la región líquida de la Figura 8.3. La ecuación de Redlich-Kwong funciona relativamente bien en la región líquida de algunos líquidos. Desde luego, esta ecuación no reproduce el tramo horizontal de las isotermas en la región de dos fases de la Figura 8.3. La pendiente $(\partial P/\partial V_m)_T$ es discontinua en los puntos S y W de la figura. Una expresión algebraica simple como la ecuación de Redlich-Kwong jamás tendrá estas discontinuidades en $(\partial P/\partial V_m)_T$. Lo que ocurre es que una isoterma de Redlich-Kwong oscila en la región de dos fases (Fig. 8.3). La ecuación de estado de *Peng-Robinson* (Prob. 8.16) es una mejora de la ecuación de Redlich-Kwong y funciona bien tanto para líquidos como para gases [véase D.-Y. Peng y D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59 (1976)].

En los últimos años se han propuesto cientos de ecuaciones de estado, especialmente por parte de los ingenieros químicos. Muchas de ellas son modificaciones de la ecuación de Redlich-Kwong. Una ecuación que sea mejor a la hora de predecir el comportamiento *P-V-T* de gases puede ser peor para predecir el comportamiento del equilibrio líquido-vapor, por lo que es difícil identificar una ecuación de estado que sea claramente la mejor de todas. Una revisión de ecuaciones de estado puede encontrarse en C. Tsonopoulos y J. L. Heidman, *Fluid Phase Equil.*, **24**, 1 (1985); A. Anderko, *Fluid Phase Equil.*, **61**, 145 (1990).

Las ecuaciones de Van der Waals y Redlich-Kwong son **ecuaciones de estado cúbicas**, lo que significa que cuando se eliminan en ellas las fracciones, V_m aparece en términos proporcionales únicamente a V_m^3, V_m^2 y V_m. Una ecuación algebraica cúbica tiene siempre tres soluciones. Por eso, cuando en una ecuación de estado (ede) cúbica se despeja V_m para unas ciertas T y P, se obtienen tres valores de V_m que cumplen la ecuación. A una temperatura superior a la temperatura crítica T_c, dos de las soluciones serán números complejos y una será un número real, por lo que existe un único V_m real que satisface la ede. Para T_c, la ede tiene tres soluciones reales iguales. Por debajo de T_c, existirán tres soluciones reales distintas. Una isoterma correspondiente a una ede cúbica en la región de dos fases por debajo de T_c tendrá la apariencia de la línea punteada de la Figura 8.3, que muestra tres valores de V_m para los que se cumple la ede a una presión de condensación fija, concretamente los valores de V_m en los puntos J, L y N. Los valores de V_m en los puntos J y N corresponden al V_m del líquido y al V_m del gas, respectivamente, que se encuentran en equilibrio mutuo. El valor de V_m en el punto L no tiene significado físico.

La parte de la isoterma de la ede representada con puntos entre J y el mínimo en K corresponde al líquido que está a 200 °C, pero a una presión inferior a la

presión de vapor correspondiente a 200 °C, que es 15 atm. Dicho punto se encuentra por debajo de la curva de equilibrio líquido-vapor de la Figura 7.1, y por lo tanto en los puntos entre J y K el líquido se encuentra en un estado metaestable sobrecalentado (Sec. 7.4). De forma similar, la parte de la isoterma punteada entre N y M corresponde al vapor subenfriado. La parte KLM de la isoterma tiene $(\partial P/\partial V_m)_T > 0$. Como se indicó tras la Ecuación (1.44), $(\partial V_m/\partial P)_T = 1/(\partial P/\partial V_m)_T$ debe ser negativo, por lo que la región KLM no tiene significado físico.

Para algunas temperaturas, parte de la región JK de las isotermas de Redlich-Kwong o de Van der Waals llega a la región por debajo de $P = 0$, indicando presiones negativas para el líquido sobrecalentado. No hay que alarmarse por ello. En realidad, los líquidos sometidos a tensión pueden existir en estados metaestables, lo que corresponde a una presión negativa. Para el agua, se han observado presiones negativas de cientos de atmósferas. La savia de las plantas se encuentra a una presión negativa (P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton, 1996, sec. 1.2.3). De acuerdo a la teoría de *cohesión-tensión* para el ascenso de la savia en las plantas, el agua en las plantas asciende por la existencia de presiones negativas, creadas por la evaporación del agua de las hojas; el término *cohesión* se refiere a los enlaces de hidrógeno intermoleculares que mantienen las moléculas de agua juntas en el líquido, permitiendo la existencia de tensiones grandes. La medida directa de presiones negativas en las plantas apoya la teoría de cohesión-tensión [C. F. Wei et al., *Plant Physiol.*, **121**, 1191 (1999); *Trends in Plant Sci.*, **4**, 372 (1999)].

8.5 CÁLCULOS EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A cualquier temperatura dada T, se puede utilizar una ecuación de estado para predecir la presión de vapor P, los volúmenes molares V_m^l y V_m^v del líquido y el vapor en el equilibrio, y la entalpía de vaporización de una sustancia.

Para la isoterma a 200 °C de la Figura 8.3, los puntos J y N corresponden al líquido y el vapor en el equilibrio. La condición de equilibrio de fases es la igualdad del potencial químico de la sustancia en las dos fases, $\mu_J^l = \mu_N^v$, o bien $G_{m,J}^l = G_{m,N}^v$, ya que $\mu = G_m$ para una sustancia pura. Eliminando los subíndices J y N, tenemos $G_m^l = G_m^v$, o en términos de la función de Helmholtz A:

$$A_m^l + PV_m^l = A_m^v + PV_m^v$$
$$P(V_m^v - V_m^l) = -(A_m^v - A_m^l) \tag{8.23}$$

La ecuación de Gibbs $dA_m = -S_m\,dT - P\,dV_m$ da a T constante $dA_m = -P\,dV_m$, e integrando entre los puntos J y N a lo largo del camino JKLMN se obtiene

$$A_m^v - A_m^l = -\int_{V_m^l}^{V_m^v} P_{\text{ede}}\,dV_m \qquad T \text{ constante}$$

donde ede indica que la integral se evalúa a lo largo de la isoterma JKLMN de la ecuación de estado. La Ecuación (8.23) pasa a ser

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} P_{\text{cde}}\,dV_m \qquad T \text{ constante} \tag{8.24}$$

El lado izquierdo de (8.24) es el área de un rectángulo cuya arista superior es la línea horizontal JLN de longitud $(V_m^v - V_m^l)$ en la Figura 8.3, y cuya arista inferior se encuentra sobre el eje (horizontal) $P = 0$. El lado derecho de (8.24) representa el área bajo la línea punteada JKLMN. Esta área sólo será igual al área del rectángulo si las áreas de las regiones etiquetadas I y II en la Figura 8.5 son iguales (*regla de la igualdad de áreas de Maxwell*).

Para la ecuación de Redlich-Kwong (8.3), la Ecuación (8.24) toma la forma

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}} \right] dV_m \qquad T \text{ constante}$$

$$P = \frac{1}{V_m^v - V_m^l} \left[RT \ln \frac{V_m^v - b}{V_m^l - b} - \frac{a}{bT^{1/2}} \ln \frac{V_m^v(V_m^l + b)}{(V_m^v + b)V_m^l} \right] \qquad (8.25)$$

donde se ha utilizado la identidad $\int [v(v+b)]^{-1}\, dv = b^{-1} \ln [v/(v+b)]$. Además de cumplir (8.25), la ecuación de Redlich-Kwong (8.3) debe cumplirse en el punto J para el líquido y en el punto N para el vapor, conduciendo a las ecuaciones

$$P = \frac{RT}{V_m^l - b} - \frac{a}{V_m^l(V_m^l + b)T^{1/2}} \quad \text{y} \quad P = \frac{RT}{V_m^v - b} - \frac{a}{V_m^v(V_m^v + b)T^{1/2}} \qquad (8.26)$$

Tenemos que resolver las tres ecuaciones simultáneas (8.25) y (8.26) para despejar las tres incógnitas: la presión de vapor P y los volúmenes molares del líquido y el vapor V_m^l y V_m^v. El Ejemplo 8.1 muestra cómo hacerlo utilizando la hoja de cálculo de Excel.

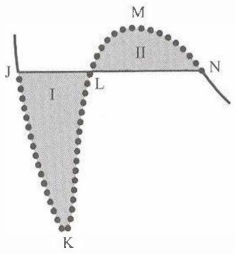


FIGURA 8.5
La línea JKLMN es una isoterma, correspondiente a una ecuación de estado cúbica, en la región líquido-vapor de una representación de P frente a V_m (Fig. 8.3). Las áreas I y II deben ser iguales.

EJEMPLO 8.1

Predicción de la presión de vapor a partir de una ecuación de estado

Utilice la ecuación de Redlich-Kwong para estimar la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados para el C_3H_8 a 25 °C.

Las Ecuaciones (8.20) y (8.21), junto con las constantes críticas de la Tabla 8.1, proporcionan los parámetros de Redlich-Kwong para el propano como $a = 1{,}80_7 \times 10^8$ cm^6 atm K$^{1/2}$ mol^{-2} y $b = 62{,}7$ cm^3/mol. Para obtener estimaciones iniciales de las incógnitas (necesarias para usar Solver) representamos la isoterma de Redlich-Kwong del propano a 25 °C. Se introducen los valores de a, b, R y T en la hoja de cálculo (Fig. 8.6) utilizando un conjunto de unidades consistente (en este caso atm, cm^3, mol y K). Los volúmenes se introducen en la columna A, y se escribe la fórmula (8.3) de Redlich-Kwong para la presión en la celda B9, copiándola también en las celdas inferiores. La presión de Redlich-Kwong en (8.3) se hace infinita para $V_m = b$ y el volumen del líquido debe ser algo mayor que el valor de b de 62,7 cm^3/mol. Si empezamos la columna de V_m con 65 cm^3/mol en A9, obtenemos una presión de 9377 atm en B9. Las constantes críticas del propano de la Tabla 8.1 muestran que 25 °C es menor que T_c, por lo que la presión de vapor a 25 °C debe ser inferior a $P_c = 42$ atm. Por lo tanto aumentamos V_m en A9 hasta encontrar una presión más razonable. Para 95 cm^3/mol obtenemos una presión de 59 atm, que constituye un punto de partida razonable. Cuando se hace la gráfica, se observa que cuando V_m

aumenta por encima de 95 cm^3/mol, P cambia inicialmente de forma muy rápida y luego más lentamente. Por ello, para obtener una buena gráfica, utilizamos al principio un intervalo de separación más pequeño ΔV_m. La celda A10 contiene la fórmula `=A9+5`, que se copia en las celdas desde A11 hasta A18. A19 contiene la fórmula `=A18+15`, que se copia a las celdas inferiores. Para V_m mayores, el intervalo se puede hacer incluso mayor.

La tabla y la gráfica de la isoterma muestran un máximo local en la presión (correspondiente al punto M de la Figura 8.5) a 19 atm y una presión mínima de −55 atm. La presión de vapor debe ser mayor que cero, y la Figura 8.5 indica que debe encontrarse por debajo del máximo en M, a 19 atm. Arbitrariamente, vamos a promediar estos límites y utilizar una estimación inicial de 9,5 atm para la presión de vapor. (También se podría intentar el trazado de la línea JN que satisficiera la regla de igualdad de áreas, pero esto no es tan fácil de hacer.) Para obtener las estimaciones iniciales de los volúmenes molares del líquido y el vapor, necesitamos los volúmenes mínimo y máximo de la isoterma que corresponden a P = 9,5 atm (puntos J y N). La tabla de la hoja de cálculo muestra que a 100 cm^3/mol, P es 12,7 atm, que está bastante cerca de 9,5 atm, por lo que tomamos 100 cm^3/mol como estimación inicial para V_m^l. La tabla muestra también que a 2150 cm^3/mol, P tiene un valor próximo a 9,5 atm, lo que nos da la aproximación inicial para V_m^v. [Por supuesto, se ignora el valor de 320 cm^3/mol, donde P = 9,5 atm (punto L).]

Se introducen estas tres estimaciones iniciales de las tres incógnitas en las celdas C3, E3 y G3 (Fig. 8.6). El lado derecho de la Ecuación (8.25) se

	A	B	C	D	E	F	G
1	Propano	a=	1.807E+08	b =	62.7	Rr =	82.06
2			T =	298.15			
3	Isoterma de Redlich-Kwong	P/atm =	9.5	Vv/cm3/mol =	2150	VL/cm3/mol	100
4		P1/atm =	10.744183	P2/atm =	12.7194	P3/atm =	9.5216705
5		P1err=	0.1309666	P2err =	0.338884	P3err=	0.0022811
6							
7	Vm/	P/					
8	cm3/mol	atm					
9	95	58.9365					
10	100	12.7194					
11	105	-15.9204					
12	110	-33.6228					
13	115	-44.2961					
14	120	-50.3483					
15	125	-53.3167					
16	130	-54.21					
17	135	-53.7049					
18	140	-52.2633					
19	155	-45.0624					
20	170	-36.5258					

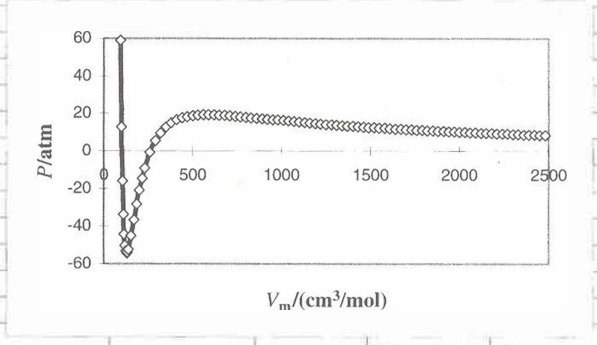


FIGURA 8.6
Hoja de cálculo para determinar la presión de vapor a partir de una ecuación de estado.

introduce como fórmula en C4, y los lados derechos de las ecuaciones contenidas en (8.26) se introducen como fórmulas en E4 y G4. Por ejemplo, G4 contiene la fórmula `=G1*D2/(E3-E1)-C1/(E3*(E3+E1)*D2^0.5)`. En C5, E5 y G5 se introducen las fórmulas siguientes para los errores: `=(C4-C3)/C3`, `=(E4-C3)/C3` e `=(G4-C3)/C3`. Se prepara Solver para hacer C5 igual a cero, cambiando C3, E3 e G3 sujetos a las restricciones de que E5 y G5 sean iguales a cero, que C3 sea positivo e inferior a 19 atm, que G3 sea mayor que 95 y menor que 105 (el valor de la tabla donde la presión empieza a ser negativa), y que E3 sea mayor que 600 (el volumen en el punto máximo M).

Con estas condiciones, Solver converge rápidamente a la solución $P = 10{,}85$ atm, $V_m^l = 100{,}3$ cm^3/mol y $V_m^v = 1823$ cm^3/mol. Los valores experimentales son 9,39 atm, 89,5 cm^3/mol y 2136 cm^3/mol. Los resultados de Redlich-Kwong no son ni muy malos ni muy buenos. Si se utiliza la ecuación de Van der Waals, los resultados (16,6 atm, 141,6 cm^3/mol y 1093 cm^3/mol) son muy pobres (Prob. 8.14). Si se utiliza la ecuación de Peng-Robinson, los resultados (9,39 atm, 86,1 cm^3/mol, 2140 cm^3/mol) son bastante buenos (Prob. 8.16). Las ecuaciones de Peng-Robinson y de Soave-Redlich-Kwong (Prob. 8.15) se utilizan mucho para predecir propiedades del equilibrio líquido-vapor en mezclas.

EJERCICIO. Prepare la hoja de cálculo y verifique los resultados de este ejemplo. A continuación repita el cálculo partiendo de una estimación inicial de 16 atm para la presión de vapor y las estimaciones correspondientes para los volúmenes molares, y vea si Solver encuentra una respuesta. Después repítalo con una estimación inicial de 4 atm y los volúmenes correspondientes. Por último, repita los cálculos para el propano a 0 °C. Los valores experimentales son 4,68 atm, 83,4 cm^3/mol y 4257 cm^3/mol. (*Respuesta*: 5,65 atm, 91,3 cm^3/mol, 3492 cm^3/mol.)

El procedimiento para determinar $\Delta_{vap}H$ a partir de una ede se esquematiza en el Problema 8.17. La ecuación de Redlich-Kwong predice un valor de 13,4 kJ/mol para el propano a 25 °C, en comparación al valor experimental de 14,8 kJ/mol.

El mínimo de una isoterma de Redlich-Kwong puede utilizarse para predecir la tensión máxima a la que se puede someter un líquido (Prob. 8.18).

8.6 EL ESTADO CRÍTICO

Cuando un fluido se encuentra en su punto crítico, se dice que está en el **estado crítico**. Como se indicó al principio de la Sección 8.4, $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$ en el punto crítico, y $(\partial P/\partial V_m)_T$ es negativo a ambos lados del punto crítico. Por lo tanto, $(\partial V_m/\partial P)_T = -\infty$ en el punto crítico [Ec. (1.32)]. El coeficiente de compresibilidad isotérmica es $\kappa \equiv -(\partial V_m/\partial P)_T/V_m$, por lo que $\kappa = \infty$ en el punto crítico. Sabemos que $(\partial P/\partial T)_{V_m} = \alpha/\kappa$ [Ec. (1.45)]. Los experimentos demuestran que $(\partial P/\partial T)_{V_m}$ tiene un valor finito y positivo en el punto crítico. Por lo tanto, $\alpha = \infty$ en el punto crítico. También sabemos que $C_{P,m} = C_{V,m} + TV_m\alpha^2/\kappa = C_{V,m} + + TV_m\alpha(\partial P/\partial T)_{V_m}$ [Ec. (4.53)]. Como $\alpha = \infty$ en el punto crítico, entonces debe ser

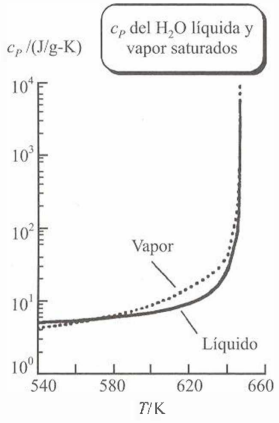


FIGURA 8.7
Capacidad calorífica específica del agua líquida y del vapor de agua saturados frente a T. La escala vertical es logarítmica. Al aproximarnos a la temperatura crítica de 674 K, estos calores específicos tienden a infinito.

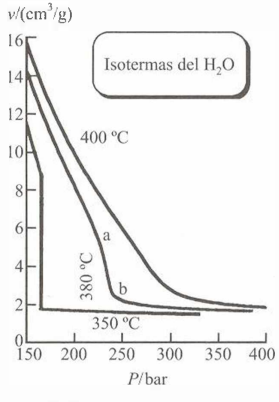


FIGURA 8.8
Isotermas del H_2O en la región crítica dibujadas de forma precisa.

$C_{P,m} = \infty$ en el punto crítico. En la Figura 8.7 se representa c_P frente a T para el agua líquida saturada y para el vapor de agua saturado. (Recuerde la Figura 7.2, donde se representa ρ para cada una de las fases saturadas.) Conforme nos acercamos al punto crítico (374 °C, 218 atm), el valor de $C_{P,m}$ de cada una de las fases diverge hacia infinito. En los puntos cercanos al punto crítico, toma valores bastante grandes. Esto explica el máximo considerable que aparece en c_P del $H_2O(g)$ en la isoterma de 400 °C y en la isobara de 300 bar de la Figura 2.5.

En la Figura 8.8 se representa el volumen específico v del H_2O frente a P para varias isotermas en las proximidades de T_c. (Estas curvas son semejantes a las de la Figura 8.3, pero se han intercambiado los ejes y en la Figura 8.8 se han dibujado las curvas con mucha más precisión.) En una isoterma por debajo de $T_c = 374$ °C, se aprecia la existencia de condensación y un cambio repentino de v a presión constante. En la isoterma de 380 °C, por encima de T_c, aunque no aparece un cambio repentino en v, sí se observa una variación de v bastante rápida en un intervalo de P pequeño. En la isoterma de 380 °C, esta es la parte de la curva comprendida entre a y b.

La línea continua de la Figura 8.9 muestra la curva de equilibrio líquido-vapor para el H_2O, que termina en el punto crítico, el punto C. La línea discontinua no vertical de la Figura 8.9 es una isocora (línea con V_m y densidad constantes) que corresponde al volumen molar crítico, $V_{m,c}$. La línea discontinua vertical de la Figura 8.9 corresponde a la isoterma de 380 °C de la Figura 8.8. Los puntos a y b corresponden a los puntos a y b de la Figura 8.8. Por lo tanto, cuando nos aproximamos a la isocora correspondiente a $V_{m,c}$ y la cruzamos en las proximidades del punto crítico, el fluido muestra un cambio bastante rápido desde valores de densidad y compresibilidad característicos del gas a valores característicos del líquido. Más aún, se pueden observar también cambios rápidos similares de gas a líquido en la entropía y la energía interna, como se muestra en las isotermas de 380 °C y las isobaras de 400 bar de las Figuras 4.6 y 4.7. Cuando la temperatura aumenta muy por encima de T_c, estas regiones de variación rápida entre las propiedades típicas del gas y las típicas del líquido desaparecen de forma gradual.

8.7 LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Se definen la **presión reducida** P_r, la **temperatura reducida** T_r y el **volumen reducido** V_r (adimensionales) de un gas en el estado (P, V_m, T) como

$$P_r \equiv P/P_c, \qquad V_r \equiv V_m/V_{m,c}, \qquad T_r \equiv T/T_c \tag{8.27}$$

siendo P_c, $V_{m,c}$ y T_c las constantes críticas del gas. Van der Waals señaló que si se utilizan variables reducidas para expresar los estados de los gases, entonces, de forma bastante aproximada, todos los gases muestran el mismo comportamiento P-V_m-T. En otras palabras, si dos gases distintos tienen los mismos valores de P_r y T_r, entonces tendrán prácticamente el mismo valor de V_r. Esta observación se denomina **ley de los estados correspondientes**. Expresada en forma matemática,

$$V_r = f(P_r, T_r) \tag{8.28}$$

donde la función f es aproximadamente la misma para cualquier gas.

Una ecuación de estado con dos parámetros, como la de Van der Waals o la de Redlich-Kwong, puede expresarse como una ecuación con la forma de (8.28) eliminando las constantes a y b. Por ejemplo, para la ecuación de Van der Waals (8.2), utilizando (8.18) para despejar a y b y (8.19) para despejar R se obtiene (Prob. 8.19)

$$(P_r + 3/V_r^2)(V_r - \tfrac{1}{3}) = \tfrac{8}{3}T_r \tag{8.29}$$

Si multiplicamos la ley de los estados correspondientes (8.28) por P_r/T_r se obtiene $P_rV_r/T_r = P_rf(P_r, T_r)/T_r$. El lado derecho de esta ecuación es una función de P_r y T_r, que denominaremos $g(P_r, T_r)$. Entonces:

$$P_rV_r/T_r = g(P_r, T_r) \tag{8.30}$$

donde la función g es aproximadamente la misma para todos los gases.

Como todos los gases obedecen la ecuación $PV_m = RT$ en el límite de densidad cero, entonces para cualquier gas $\lim_{V\to\infty}(PV_m/RT) = 1$. Si se multiplica esta ecuación por $RT_c/P_cV_{m,c}$ y se utilizan (8.27) y (8.30), se obtiene $\lim(P_rV_r/T_r) = \lim RT_c/P_cV_{m,c}$ y $\lim g = 1/Z_c$. Como g es la misma función para todos los gases, su valor límite cuando V tiende a infinito debe ser la misma constante para todos los gases. Llamando a esta constante K, obtenemos la predicción según la cual $Z_c = 1/K$ para todos los gases. La ley de los estados correspondientes predice que el factor de compresibilidad crítico es el mismo para todos los gases. En realidad, Z_c varía entre 0,12 y 0,46 (Sec. 8.4), por lo que esta predicción es falsa.

Multiplicando (8.30) por $P_cV_{m,c}/RT_c$ se obtiene $PV_m/RT = Z_c\, g(P_r, T_r) \equiv G(P_r, T_r)$, o bien

$$Z = G(P_r, T_r) \tag{8.31}$$

Como la ley de los estados correspondientes predice que Z_c es igual a un mismo valor constante para todos los gases y que g es la misma función para todos los gases, la función G, definida como Z_cg, es la misma para todos los gases. Por lo tanto, la ley de los estados correspondientes predice que el factor de compresibilidad Z es una función universal de P_r y T_r. Para aplicar (8.31) se suele utilizar una aproximación gráfica. Se toman datos de un conjunto representativo de gases y se calculan los valores promedio de Z para distintos valores de P_r y T_r; a continuación se representan estos valores promedio, obteniéndose como resultado la Figura 8.10. Estas representaciones (véase *Reid, Prausnitz y Poling*, cap. 3) permiten predecir valores P-V-T de gases con un pequeño porcentaje de error, excepto para aquellos compuestos con momentos dipolares considerables.

Se puede explicar la ley de los estados correspondientes considerando que la interacción entre dos moléculas de un gas se puede representar aproximadamente mediante una función de energía potencial que contenga sólo dos parámetros, uno que determina la intensidad de la atracción intermolecular y otro relacionado con la repulsión intermolecular (tamaño molecular). Un ejemplo es el potencial de Lennard-Jones (22.136). Partiendo de una función de energía potencial intermolecular con dos parámetros, se puede utilizar la mecánica estadística para deducir una ecuación de estado que contenga sólo dos parámetros. A continuación se puede expresar esta ecuación en forma reducida, obteniendo V_r como algún tipo de función universal de P_r y T_r.

La suposición de que se puede utilizar una función de energía potencial intermolecular con sólo dos parámetros adquiere mayor validez cuando la energía de

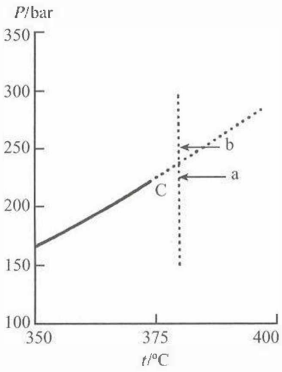


FIGURA 8.9
La línea continua es la curva P frente a T del equilibrio líquido-vapor del H_2O, que termina en el punto crítico C a 374 °C. La línea discontinua desde 374 a 400 °C es una isocora con volumen molar igual al volumen molar crítico.

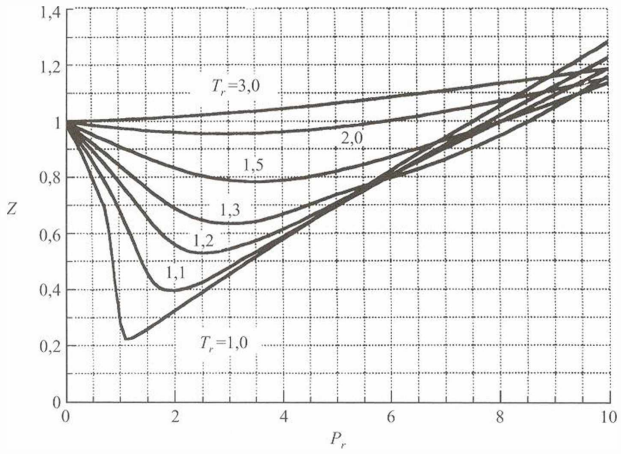


FIGURA 8.10
Factor de compresibilidad promedio en función de variables reducidas.

interacción entre dos moléculas sólo depende de la distancia entre los centros de las moléculas, pero es independiente de las orientaciones relativas de las mismas. Esto es más correcto en moléculas aproximadamente esféricas con momentos dipolares bajos [por ejemplo (los valores entre paréntesis son de Z_c), Ar (0,29), CH_4 (0,29), CF_4 (0,28), N_2 (0,29), O_2 (0,29), CO (0,30)], pero no se cumple bien en moléculas con momentos dipolares elevados, incluyendo las que presentan enlaces de hidrógeno [por ejemplo, H_2O (0,23), HCN (0,20), HF (0,12), CH_3CN (0,18)] y para moléculas muy alejadas de la forma esférica [por ejemplo, n-$C_{16}H_{34}$ (0,22)]. El valor de Z_c es próximo a 0,29 para los gases que siguen la ley de los estados correspondientes.

8.8

DIFERENCIAS ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL GAS REAL Y DEL GAS IDEAL

En las secciones desde la 8.1 hasta la 8.4 se han considerado las diferencias existentes entre el comportamiento *P-V-T* de un gas real y el de un gas ideal. Además del comportamiento *P-V-T*, suelen ser también interesantes las diferencias entre gas real y gas ideal en lo que se refiere a propiedades termodinámicas como *U*, *H*, *A*, *S* y *G* a *T* y *P* dadas. Por ejemplo, como el estado estándar de un gas a una *T* dada es el gas ideal hipotético a la misma *T* y 1 bar (Sec. 5.1), es necesario conocer las diferencias mencionadas para determinar las propiedades termodinámicas del estado estándar de los gases a partir de los datos experimentales de gases reales. Recuerde el cálculo de S°_m del SO_2 en la Sección 5.7. Otra forma de usar estas diferencias es la siguiente. Existen métodos fiables para estimar las propiedades termodinámicas del estado de gas ideal (Sec. 5.10). Después de utilizar uno de estos métodos de estimación, uno querría corregir los resultados para que correspondieran al estado del gas real. Esto es importante sobre todo a presiones elevadas. Los procesos industriales suelen involucrar gases que se encuentran a presiones de cientos de atmósferas, por lo que los ingenieros químicos están verdaderamente interesados en las diferencias existentes entre las propiedades del gas real y las del gas ideal. Una discusión completa de estas diferen-

cias (denominadas *funciones residuales* o *funciones de desviación*) se encuentra en *Reid, Prausnitz y Poling*, cap. 5.

Sea $H_m^{id}(T, P) - H_m(T, P)$ la diferencia entre las entalpías molares del gas ideal y del gas real a T y P. Las propiedades termodinámicas sin superíndice se referirán al gas real. Las Ecuaciones (5.16) y (5.30) dan el resultado $H_m^{id}(T, P) - H_m(T, P) = \int_0^P [T(\partial V_m/\partial T)_{P'} - V_m]\, dP'$ y $S_m^{id}(T, P) - S_m(T, P) = \int_0^P [(\partial V_m/\partial T)_{P'} - R/P']\, dP'$, donde las integrales se calculan a T constante, y se ha añadido la prima a la variable de integración para evitar la utilización del símbolo P con dos significados distintos. En las Figuras 8.11 y 8.12 se representan las funciones de desviación de la entalpía y la entropía del $CH_4(g)$ frente a T y P.

Si se dispone de una ecuación de estado fiable para el gas, puede utilizarse para calcular $(\partial V_m/\partial T)_P$ y V_m, y así evaluar $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$. La ecuación de estado del virial en la forma de (8.5) resulta especialmente adecuada para este propósito, ya que da V_m y $(\partial V_m/\partial T)_P$ en función de P, permitiendo calcular las integrales de forma sencilla. Para obtener los resultados, véase el Problema 8.23.

Desafortunadamente, las ecuaciones de estado de Redlich-Kwong y Van der Waals son ecuaciones cúbicas en V_m y no pueden emplearse fácilmente en estas fórmulas. Una manera de superar esta dificultad es desarrollar estas ecuaciones en una serie del virial de potencias de $1/V_m$ [por ejemplo, la Ecuación (8.9) para la ecuación de Van der Waals] y utilizar a continuación (8.6) para poner la ecuación en la forma del virial (8.5) en función de potencias de P. Esta aproximación resulta útil a presiones bajas (véanse los Problemas 8.24 y 8.25). Una aproximación más general es utilizar T y V como variables, en lugar de usar T y P. Esto permite obtener expresiones a partir de la ecuación de estado que son válidas a cualquier presión. Los detalles se encuentran en el Problema 8.26.

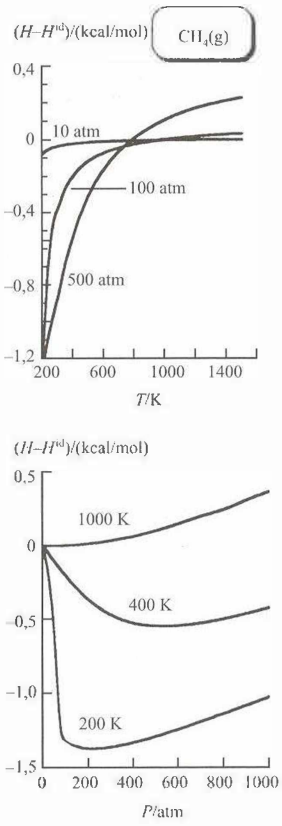


FIGURA 8.11
Diferencia entre la entalpía molar del gas real y del gas ideal para el CH_4, representada frente a T y frente a P.

8.9

SERIES DE TAYLOR

En la Sección 8.2 se utilizó el desarrollo en serie de Taylor (8.8) de $1/(1 - x)$. Vamos a tratar a continuación los desarrollos en serie de Taylor.

Sea $f(x)$ una función de la variable real x, y supongamos que f y todas sus derivadas están definidas en el punto $x = a$ y en un cierto intervalo alrededor de a. En este caso es posible representar $f(x)$ como la siguiente **serie de Taylor** en potencias de $(x - a)$:

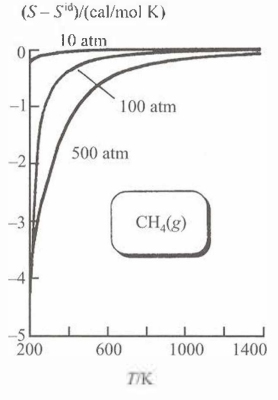
$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)(x-a)}{1!} + \frac{f''(a)(x-a)^2}{2!} + \frac{f'''(a)(x-a)^3}{3!} + \cdots$$

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n \qquad \textbf{(8.32)*}$$

En (8.32), $f^{(n)}(a)$ es la derivada n-sima $d^n f(x)/dx^n$ evaluada en $x = a$. La derivada de orden cero de f se define como la propia función f. Se define la función factorial como

$$n! \equiv n(n-1)(n-2)\cdots 2 \cdot 1 \quad \text{y} \quad 0! \equiv 1 \qquad \textbf{(8.33)*}$$

siendo n un entero positivo. La deducción de (8.32) viene en la mayoría de los libros de cálculo.



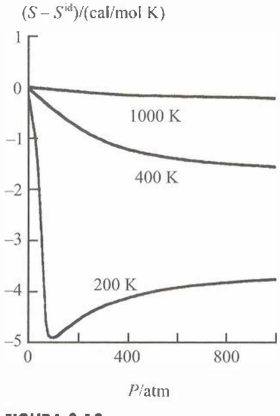


FIGURA 8.12
Diferencia entre la entropía molar del gas real y del gas ideal para el CH_4 representada frente a T y frente a P.

Para utilizar (8.32) hace falta saber en qué intervalo de valores de x la serie infinita representa $f(x)$. La serie infinita de (8.32) convergerá a $f(x)$ para todos los valores de x que se encuentren dentro de un cierto intervalo centrado en $x = a$:

$$a - c < x < a + c \tag{8.34}$$

donde c es un número positivo. Normalmente puede encontrarse el valor de c calculando la distancia entre el punto a y la singularidad real de $f(x)$ que se encuentre más próxima a a. Una *singularidad* de f es un punto en el que f o alguna de sus derivadas no está definida. Por ejemplo, la función $1/(1 - x)$ desarrollada alrededor de $a = 0$ da la serie de Taylor (8.8). La singularidad real más próxima a $x = 0$ se encuentra en $x = 1$, ya que $1/(1 - x)$ se hace infinito en $x = 1$. En esta función, $c = 1$, y la serie de Taylor (8.8) converge a $1/(1 - x)$ para cualquier valor de x en el intervalo $-1 < x < 1$. En algunos casos, c es menor que la distancia a la singularidad real más próxima. El método general de determinar c se da en el Problema 8.33.

EJEMPLO 8.2

Series de Taylor

Calcule la serie de Taylor para sen x siendo $a = 0$.

Para calcular $f^{(n)}(a)$ en (8.32), derivamos n veces $f(x)$ y a continuación hacemos $x = a$. Para $f(x) = \text{sen } x$ y $a = 0$, se obtiene

$$\begin{aligned} f(x) &= \text{sen } x & f(a) &= \text{sen } 0 = 0 \\ f'(x) &= \cos x & f'(a) &= \cos 0 = 1 \\ f''(x) &= -\text{sen } x & f''(a) &= -\text{sen } 0 = 0 \\ f'''(x) &= -\cos x & f'''(a) &= -\cos 0 = -1 \\ f^{(\text{iv})}(x) &= \text{sen } x & f^{(\text{iv})}(a) &= \text{sen } 0 = 0 \end{aligned}$$

.....

Los valores de $f^{(n)}(a)$ son el conjunto de números 0, 1, 0, −1 repetidos una y otra vez. La serie de Taylor (8.32) es

$$\text{sen } x = 0 + \frac{1(x - 0)}{1!} + \frac{0(x - 0)^2}{2!} + \frac{(-1)(x - 0)^3}{3!} + \frac{0(x - 0)^4}{4!} + \cdots$$

$$\text{sen } x = x - x^3/3! + x^5/5! - x^7/7! + \cdots \qquad \text{para todo } x \tag{8.35}$$

La función sen x no presenta singularidades para valores reales de x. Una investigación matemática detallada demuestra que (8.35) es válida para cualquier valor de x.

EJERCICIO. Utilice (8.32) para determinar los cuatro primeros términos no nulos del desarrollo de Taylor de cos x con $a = 0$. (*Respuesta*: $1 - x^2/2! + x^4/4! - x^6/6! + \cdots$.)

Otro ejemplo es ln x. Como no existe ln 0, no podemos considerar $a = 0$ en (8.32). Una elección conveniente es $a = 1$. Se encuentra (Prob. 8.29)

$$\ln x = (x - 1) - (x - 1)^2/2! + (x - 1)^3/3! - \cdots \qquad \text{para } 0 < x < 2 \tag{8.36}$$

La singularidad más próxima a $a = 1$ se encuentra en $x = 0$ (donde f no está definida), y la serie (8.36) converge a $\ln x$ para $0 < x < 2$. Otras dos series de Taylor importantes son:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \qquad \text{para todo } x \tag{8.37}$$

$$\cos x = 1 - x^2/2! + x^4/4! - x^6/6! + \cdots \qquad \text{para todo } x \tag{8.38}$$

Los desarrollos en serie de Taylor son útiles en química física cuando el valor de x en (8.32) se encuentra próximo al valor de a, ya que entonces sólo son necesarios los primeros términos de la serie. Por ejemplo, a presiones bajas el valor de V_m de un gas es grande y b/V_m $(= x)$ en (8.9) es próximo a cero. En general, los desarrollos en serie de Taylor son útiles bajo ciertas condiciones limitadas, como son P baja en un gas o concentración baja en una disolución.

8.10

RESUMEN

El factor de compresibilidad de un gas se define como $Z \equiv PV_m/RT$ y mide la desviación de la idealidad en el comportamiento P-V-T. En la ecuación de estado de Van der Waals para gases, $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$, el término a/V_m^2 representa las atracciones intermoleculares y b representa el volumen excluido por las repulsiones intermoleculares. La ecuación de Redlich-Kwong es una ecuación de estado de dos parámetros para gases que resulta bastante precisa. Los parámetros de estas ecuaciones de estado se evalúan a partir de los datos del punto crítico. La ecuación del virial, deducida a partir de la mecánica estadística, expresa Z como un desarrollo en serie de potencias de $1/V_m$, donde los coeficientes del desarrollo están relacionados con las fuerzas intermoleculares.

Algunos tipos importantes de cálculos vistos en este capítulo son:

- El uso de ecuaciones de estado no ideales, como las de Van der Waals, Redlich-Kwong y el virial, para calcular P o V de un gas puro o una mezcla de gases.
- El cálculo de las constantes en la ecuación de Van der Waals a partir de los datos del punto crítico.
- El cálculo de las diferencias entre las propiedades termodinámicas del gas real y del gas ideal utilizando una ecuación de estado.
- La utilización de una ecuación de estado para calcular presiones de vapor y volúmenes molares de líquidos y vapores saturados.

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Reid, Prausnitz y Poling, caps. 3 y 4; *Van Ness y Abbott*, cap. 4; *McGlashan*, cap. 12.

Factores de compresibilidad: *Landolt-Börnstein*, 6.ª ed., vol. II, parte 1, págs. 72-270.

Constantes críticas: A. P. Kudchadker et al., *Chem. Rev.*, **68**, 659 (1968) (compuestos orgánicos); J. F. Mathews, *Chem. Rev.*, **72**, 71 (1972) (compuestos inorgánicos); *Reid, Prausnitz y Poling*, págs. 656-732; *Landolt-Börnstein*, 6.ª ed., vol. II, parte 1, págs. 331-356; K. H. Simmrock, R. Janowsky y A. Ohnsorge,

Critical Data of Pure Substances, DECHEMA, 1986; *Lide y Kehiaian*, Tabla 2.1.1; NIST Chemistry Webbook, en la dirección webbook.nist.gov/.

Coeficientes del virial: J. H. Dymond y E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Oxford University Press, 1980.

PROBLEMAS

Sección 8.2

8.1. Indique las unidades en el SI para (*a*) las constantes *a* y *b* de la ecuación de Van der Waals; (*b*) *a* y *b* de la ecuación de Redlich-Kwong; (*c*) $B(T)$ en la ecuación del virial.

8.2. Verifique que las ecuaciones de Van der Waals, del virial y de Redlich-Kwong se reducen a la expresión $PV = nRT$ en el límite de densidad cero.

8.3. Para el C_2H_6 a 25 °C, $B = -186$ cm^3/mol y $C = 1{,}06 \times 10^4$ cm^6/mol^2. (*a*) Utilice la ecuación del virial (8.4) para calcular la presión ejercida por 28,8 g de $C_2H_6(g)$ en un recipiente de 999 cm^3 a 25 °C. Compárela con el resultado del gas ideal. (*b*) Utilice la ecuación del virial (8.5) para calcular el volumen ocupado por 28,8 g de C_2H_6 a 16,0 atm y 25 °C. Compárelo con el resultado del gas ideal.

8.4. Utilice el siguiente método para verificar la relación (8.6) entre los coeficientes del virial. Despeje P en la ecuación (8.4), sustituya el resultado en el lado derecho de (8.5), y compare los coeficientes de cada potencia de $1/V_m$ con los de (8.4).

8.5. Utilice la Ecuación (8.7) y los datos de la Sección 8.2 para calcular V_m del Ar(g) a 200 K y 1 atm.

8.6. A 25 °C, $B = -42$ cm^3/mol para el CH_4 y $B = -732$ cm^3/mol para el n-C_4H_{10}. Para una mezcla compuesta por 0,0300 moles de CH_4 y 0,0700 moles de n-C_4H_{10} a 25 °C, contenida en un recipiente de 1,000 L, calcule la presión utilizando la ecuación del virial y (*a*) la aproximación $B_{12} \approx \approx \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$; (*b*) el hecho de que en esta mezcla $B_{12} = -180$ cm^3/mol. Compare sus resultados con los correspondientes a la ecuación del gas ideal.

Sección 8.4

8.7. En el etano, $P_c = 48{,}2$ atm y $T_c = 305{,}4$ K. Calcule la presión ejercida por 74,8 g de C_2H_6 en un recipiente de 200 cm^3 a 37,5 °C utilizando (*a*) la ley de los gases ideales; (*b*) la ecuación de Van der Waals; (*c*) la ecuación de Redlich-Kwong; (*d*) la ecuación del virial, sabiendo que para el etano $B = -179$ cm^3/mol y $C = 10400$ cm^6/mol^2 a 30 °C, y $B = -157$ cm^3/mol y $C = 9650$ cm^6/mol^2 a 50 °C.

8.8. En una mezcla compuesta por 0,0786 moles de C_2H_4 y 0,1214 moles de CO_2 en un recipiente de 700,0 cm^3 a 40 °C, calcule la presión utilizando (*a*) la ecuación del gas ideal; (*b*) la ecuación de Vander Waals, los datos de la Tabla 8.1 y los datos críticos del C_2H_4 $T_c = 282{,}4$ K, $P_c = 49{,}7$ atm; (*c*) el factor de compresibilidad experimental, $Z = 0{,}9689$.

8.9. Demuestre que si se suprimen todos los términos posteriores a C/V_m^2 en la ecuación del virial (8.4), esta ecuación predice $Z_c = \frac{1}{3}$.

8.10. (*a*) Calcule las constantes *a* y *b* de Van der Waals del Ar a partir de los datos de la Tabla 8.1. (*b*) Utilice la Ecuación (8.9) para calcular el segundo coeficiente del virial B de la ecuación de Van der Waals del Ar a 100, 200, 300, 500 y 1000 K, y compare sus resultados con los valores experimentales de la Sección 8.2.

8.11. La Ecuación (4.58) da $U_{m,intermol} = -a/V_m$ para un fluido que obedece la ecuación de Van der Waals. Suponiendo que $U_{m,intermol} \approx 0$ en fase gaseosa, podemos utilizar $a/V_{m,pen,liq}$ para estimar ΔU_m del proceso de vaporización en el punto de ebullición normal (pen). La temperatura y la densidad en el punto de ebullición normal son 77,4 K y 0,805 g/cm^3 para el N_2 y 188,1 K y 1,193 g/cm^3 para el HCl. Utilice las constantes de Van der Waals recogidas en la Sección 8.4 para estimar $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ del N_2, HCl y H_2O. Compare sus resultados con los valores experimentales 1,33 kcal/mol para el N_2, 3,86 kcal/mol para el HCl y 9,7 kcal/mol para el H_2O.

Sección 8.5

8.12. Utilice la hoja de cálculo de la Figura 8.6 para obtener estimaciones basadas en la ecuación de Redlich-Kwong para la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a −20 °C.

8.13. Utilice una hoja de cálculo y los datos de la Tabla 8.1 para calcular las estimaciones de Redlich-Kwong para la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del CO_2 a 0 °C. Los valores experimentales son 34,4 atm, 47,4 cm^3/mol y 452 cm^3/mol.

8.14. Utilice la ecuación de Van der Waals para estimar la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a 25 °C.

8.15. La **ecuación de Soave-Redlich-Kwong** es

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$$

donde $b = 0{,}08664RT_c/P_c$ (como en la ecuación de Redlich-Kwong) y $a(T)$ es la siguiente función de la temperatura:

$$a(T) = 0{,}42748(R^2T_c^2/P_c)\{1 + m[1 - (T/T_c)^{0.5}]\}^2$$

$$m \equiv 0{,}480 + 1{,}574\omega - 0{,}176\omega^2$$

La magnitud ω es el **factor acéntrico** del gas, definido como

$$\omega \equiv -1 - \log_{10}(P_{pv}/P_c)|_{T/T_c=0,7}$$

donde P_{pv} es la presión de vapor del líquido cuando $T = 0,7T_c$. El factor acéntrico es próximo a cero en gases con moléculas aproximadamente esféricas de baja polaridad. En el Apéndice A del libro de *Reid, Prausnitz y Poling* hay una tabla de valores de ω. La ecuación de Soave-Redlich-Kwong tiene dos parámetros a y b, pero la evaluación de estos parámetros requiere conocer tres propiedades del gas: T_c, P_c y ω. Para el propano, $\omega = 0,153$. (*a*) Demuestre que $a(T) = 1,08_2 \times 10^7$ atm cm^6 mol^{-2} para el propano a 25 °C. (*b*) Utilice la ecuación de Soave-Redlich-Kwong para calcular la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a 25 °C. Se puede utilizar la hoja de cálculo de Redlich-Kwong de la Figura 8.6 si se borran los factores $T^{1/2}$ en los denominadores de todas las fórmulas.

8.16. La **ecuación de Peng-Robinson** es

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

donde

$$b = 0,07780RT_c/P_c$$

$$a(T) = 0,45724(R^2T_c^2/P_c)\{1 + k[1 - (T/T_c)^{1/2}]\}^2$$

$$k \equiv 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

donde ω está definido en el Problema 8.15. (*a*) Utilice los datos del Problema 8.15 para demostrar que para el propano a 25 °C, $a(T) = 1,13_3 \times 10^7$ atm cm^6 mol^{-2}. (*b*) Utilice la ecuación de Peng-Robinson para predecir la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a 25 °C. Necesitará la integral

$$\int \frac{1}{x^2 + sx + c}\,dx = \frac{1}{(s^2 - 4c)^{1/2}} \ln \frac{2x + s - (s^2 - 4c)^{1/2}}{2x + s + (s^2 - 4c)^{1/2}}$$

8.17. Para calcular $\Delta_{vap}H_m$ a partir de una ecuación de estado cúbica, integramos la expresión $(\partial U_m/\partial V_m)_T = T(\partial P/\partial T)_{V_m} - P$ [Ec. (4.47)] a lo largo del recorrido JKLMN de la Figura 8.5 para obtener

$$\Delta_{vap}U_m \equiv U_m^v - U_m^l = \int_{V_m^l}^{V_m^v} \left[T\left(\frac{\partial P_{ede}}{\partial T}\right)_{V_m} - P_{ede} \right] dV_m \qquad T \text{ const.}$$

donde P_{ede} y $(\partial P_{ede}/\partial T)_{V_m}$ se calculan a partir de la ecuación de estado. Depués utilizamos

$$\Delta_{vap}H_m = \Delta_{vap}U_m + P(V_m^v - V_m^l)$$

donde la presión de vapor P y los volúmenes molares saturados se obtienen de la ecuación de estado, como en la Sección 8.5. (*a*) Demuestre que la ecuación de Redlich-Kwong conduce a

$$\Delta_{vap}H_m = \frac{3a}{2bT^{1/2}} \ln \frac{V_m^v(V_m^l + b)}{V_m^l(V_m^v + b)} + P(V_m^v - V_m^l)$$

(*b*) Calcule $\Delta_{vap}H_m$ para el propano a 25 °C utilizando la ecuación de Redlich-Kwong y los resultados del Ejemplo 8.1.

8.18. Para el éter dietílico, $P_c = 35,9$ atm y $T_c = 466,7$ K. La presión negativa más baja a la que se ha observado que se puede someter el éter dietílico líquido a 403 K es −14 atm. Utilice una hoja de cálculo para representar la isoterma de Redlich-Kwong a 403 K; encuentre el mínimo de presión (punto K de la Figura 8.5) del líquido sobrecalentado, y compárelo con el valor −14 atm.

Sección 8.7

8.19. Verifique la ecuación reducida de Van der Waals (8.29) sustituyendo en (8.2) las expresiones (8.18) para a y b y (8.19) para R.

8.20. La ecuación de estado de Berthelot para gases es

$$(P + a/TV_m^2)(V_m - b) = RT$$

(*a*) Demuestre que los parámetros de la ecuación de Berthelot son $a = 27R^2T_c^3/64P_c$ y $b = RT_c/8P_c$. (*b*) ¿Qué valor se predice para Z_c? (*c*) Escriba la ecuación de Berthelot en forma reducida.

8.21. Para el C_2H_6, $V_{m,c} = 148$ cm^3/mol. Utilice la ecuación de Van der Waals reducida (8.29) para contestar al Problema 8.7. Fíjese que el resultado es muy distinto al del Problema 8.7*b*.

8.22. Para los gases que cumplen la ley de los estados correspondientes, el segundo coeficiente del virial B se representa de forma muy precisa por medio de la ecuación (*McGlashan*, pág. 203)

$$BP_c/RT_c = 0,597 - 0,462e^{0.7002T_c/T}$$

Utilice esta ecuación y los datos de la Tabla 8.1 para calcular B del Ar a 100, 200, 300, 500 y 1000 K, y compare los resultados con los valores experimentales de la Sección 8.2.

Sección 8.8

8.23. Utilice la ecuación del virial en la forma (8.5) para demostrar que, a T y P,

$$H_m^{id} - H_m = RT^2\left[\frac{dB^\dagger}{dT}P + \frac{1}{2}\frac{dC^\dagger}{dT}P^2 + \cdots\right]$$

$$S_m^{id} - S_m = R\left[\left(B^\dagger + T\frac{dB^\dagger}{dT}\right)P + \frac{1}{2}\left(C^\dagger + T\frac{dC^\dagger}{dT}\right)P^2 + \cdots\right]$$

$$G_m^{id} - G_m = -RT[B^\dagger P + \tfrac{1}{2}C^\dagger P^2 + \cdots]$$

8.24. (*a*) Utilice los resultados del Problema 8.23 y las Ecuaciones (8.9) y (8.6) para demostrar que para un gas de Van der Waals a T y P, y $H_m^{id} - H_m = (2a/RT - b)P + \cdots$ y $S_m^{id} - S_m = (a/RT^2)P + \cdots$. (*b*) Para el C_2H_6, $T_c = 305{,}4$ K y $P_c = 48{,}2$ atm. Calcule los valores de $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ predichos por la ecuación de Van der Waals para el C_2H_6 a 298 K y 1 bar. (A 1 bar, las potencias de P mayores que la primera pueden despreciarse cometiendo un error despreciable.) Compare sus resultados con los valores experimentales 15 cal/mol y 0,035 cal/(mol K).

8.25. Aunque el comportamiento global de la ecuación de Berthelot (Prob. 8.20) es bastante pobre, proporciona estimaciones bastante buenas de $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ para muchos gases a presiones bajas. Desarrolle la ecuación de Berthelot en serie del virial y utilice la aproximación del Problema 8.24*a* para demostrar que la ecuación de Berthelot a T y P da $H_m^{id} - H_m = (3a/RT^2 - b)P + \cdots$ y $S_m^{id} - S_m = (2a/RT^3)P + \cdots$. (*b*) Desprecie los términos posteriores a P y utilice los resultados del Problema 8.20*a* para demostrar que la ecuación de Berthelot predice $H_m^{id} - H_m \approx 81RT_c^3P/64T^2P_c - RT_cP/8P_c$ y $S_m^{id} - S_m \approx 27RT_c^3P/32T^3P_c$. (*c*) Utilice la ecuación de Berthelot para calcular $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ para el C_2H_6 a 298 K y 1 bar y compare sus resultados con los valores experimentales (véanse los datos en el Problema 8.24*b*). (*d*) Utilice la ecuación de Berthelot para calcular $S_m^{id} - S_m$ del SO_2 ($T_c = 430{,}8$ K, $P_c = 77{,}8$ atm) a 298 K y 1 atm.

8.26. (*a*) Sea V_m el volumen molar de un gas real a T y P y sea V_m^{id} el volumen molar del gas ideal a T y P. En el proceso (5.13), fíjese que $V_m \to \infty$ cuando $P \to 0$. Utilice una modificación del proceso (5.13) en el que se sustituye el paso (*c*) por dos pasos, una contracción desde volumen molar infinito hasta volumen molar V_m, seguida por un cambio de volumen desde V_m hasta V_m^{id}, para demostrar que

$$A_m^{id}(T, P) - A_m(T, P) = \int_\infty^{V_m}\left(P' - \frac{RT}{V_m'}\right)dV_m' - RT\ln\frac{V_m^{id}}{V_m}$$

donde la integral se calcula a T constante y $V_m^{id} \equiv RT/P$. La utilización de esta fórmula resulta conveniente en ecuaciones como la de Redlich-Kwong y Van der Waals, que dan P en función de V_m. No se necesitan fórmulas para $S_m^{id} - S_m$ y $H_m^{id} - H_m$, ya que estas diferencias se deducen fácilmente a partir de $A_m^{id} - A_m$, utilizando $(\partial A_m/\partial T)_V = -S_m$ y $A_m = U_m - TS_m = H_m - PV_m - TS_m$. (*b*) Para la ecuación de Redlich-Kwong, demuestre que a T y P, $A_m^{id} - A_m = RT\ln(1 - b/V_m) + (a/bT^{1/2})\ln(1 + b/V_m) - RT\ln(V_m^{id}/V_m)$. (*c*) A partir de (*b*), deduzca las expresiones de $S_m^{id} - S_m$ y $U_m^{id} - U_m$ para un gas de Redlich-Kwong.

8.27. Utilice la ecuación de los estados correspondientes del Problema 8.22 para B, los datos del Problema 8.24 y los resultados del Problema 8.23 para estimar $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ del C_2H_6 a 298 K y 1 bar, y compare sus resultados con los valores experimentales.

Sección 8.9

8.28. Utilice (8.32) para verificar el desarrollo en serie de Taylor (8.8) para $1/(1 - x)$.

8.29. Verifique el desarrollo en serie de Taylor (8.36) para $\ln x$.

8.30. Verifique el desarrollo en serie de Taylor (8.37) para e^x.

8.31. Deduzca el desarrollo en serie de Taylor (8.38) para $\cos x$ derivando (8.35).

8.32. Utilice (8.35) para calcular el seno de 35° con cuatro cifras significativas. Antes de empezar, decida si el valor de x en (8.35) se expresa en grados o en radianes.

8.33. Este problema es sólo para aquellos para quienes sea familiar el concepto de plano complejo (en el que las partes real e imaginaria de un número se representan en los ejes horizontal y vertical). Se puede demostrar que el *radio de convergencia* c en (8.34) de la serie de Taylor (8.32) es igual a la distancia entre el punto a y la singularidad del plano complejo más próxima a a (véase *Sokolnikoff y Redheffer*, sec. 8.10). Determine el radio de convergencia del desarrollo en serie de Taylor de $1/(x^2 + 4)$ alrededor de $a = 0$.

8.34. Utilice una calculadora programable o un ordenador para calcular la serie truncada de Taylor de e^x, $\sum_{n=0}^{m} x^n/n!$, para $m = 5$, 10 y 20, y (*a*) $x = 1$; (*b*) $x = 10$. Compare los resultados de cada uno de estos casos con e^x.

General

8.35. El punto de ebullición normal del benceno es 80 °C. La densidad del benceno líquido a 80 °C es 0,81 g/cm^3. Estime P_c, T_c y $V_{m,c}$ para el benceno.

8.36. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,766 torr. Calcule ΔG_{298}° para el proceso $H_2O(l) \to H_2O(g)$; no suponga vapor ideal; en su lugar, utilice los resultados del Problema 8.24*a* y los datos de la Sección 8.4 para tener en cuenta la no idealidad. Compare su resultado con el del Problema 7.50 y con el valor determinado a partir de los datos de $\Delta_f G_{298}^\circ$ del Apéndice.

8.37. (*a*) Utilice la ecuación del virial (8.5) para demostrar que

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{C_{P,m}}\left(\frac{dB^\dagger}{dT} + \frac{dC^\dagger}{dT}P + \frac{dD^\dagger}{dT}P^2 + \cdots\right)$$

$$\lim_{P\to 0} \mu_{JT} = (RT^2/C_{P,m})(dB^\dagger/dT) \neq 0$$

Por lo tanto, incluso siendo cero el coeficiente de Joule-Thomson de un gas ideal, el coeficiente de Joule-Thomson de un gas real no se anula en el límite de presión cero. (*b*) Utilice (8.4) para demostrar que, en un gas real, $(\partial U/\partial V)_T \to 0$ cuando $P \to 0$.

8.38. Utilice la ecuación del virial (8.4) para demostrar que, para un gas real,

$$\lim_{P\to 0} (V_m - V_m^{id}) = B(T)$$

8.39. A P bajas, se pueden omitir todos los términos salvo el primero en el desarrollo en serie de μ_{JT} del Problema 8.37. (*a*) Demuestre que la ecuación de Van der Waals (8.9) predice $\mu_{JT} = (2a/RT - b)/C_{P,m}$ a P baja. (*b*) A temperaturas bajas, el término atractivo $2a/RT$ es mayor que el término repulsivo b, y el valor de μ_{JT} a P bajas es positivo. A temperaturas elevadas, $b > 2a/RT$ y $\mu_{JT} < 0$. La temperatura a la cual μ_{JT} se anula en el límite $P \to 0$ es la temperatura de inversión de baja presión, $T_{i,P\to 0}$. Para el N_2, utilice los datos de la Sección 8.4 y los del Apéndice para calcular las predicciones de la ecuación de Van der Waals para $T_{i,P\to 0}$ y para μ_{JT} a 298 K y baja P. Compare estos resultados con los valores experimentales 638 K y 0,222 K/atm. (Se pueden obtener resultados mejores con una ecuación de estado más exacta —la de Redlich-Kwong, por ejemplo.)

8.40. Para cada uno de los pares siguientes, establezca cuál de las especies tiene la mayor constante a de Van der Waals, la mayor constante b de Van der Waals, la mayor T_c y el mayor $\Delta_{vap}H_m$ en el punto de ebullición normal. (*a*) He o Ne; (*b*) C_2H_6 o C_3H_8; (*c*) H_2O o H_2S.

8.41. La ecuación de Van der Waals es cúbica en V_m, por lo que es bastante tedioso despejar V_m a T y P dados. Una forma de calcular V_m es mediante aproximaciones sucesivas. Escribimos $V_m = b + RT/(P + a/V_m^2)$. Para obtener una estimación inicial V_{m0} de V_m, despreciamos a/V_m^2 para obtener $V_{m0} = b + RT/P$. Una estimación mejorada es $V_{m1} = b + RT/(P + a/V_{m0}^2)$. A partir de V_{m1} obtenemos V_{m2}, etc. Utilice aproximaciones sucesivas para determinar V_m de Van der Waals para el CH_4 a 273 K y 100 atm, sabiendo que T_c = = 190,6 K y P_c = 45,4 atm para el CH_4. (El cálculo resulta más entretenido si se hace en una calculadora programable.) Compare el resultado con el V_m experimental que se saca de la Figura 8.1.

8.42. Utilice la Figura 8.10 para determinar V_m del CH_4 a 286 K y 91 atm. Use los datos del Problema 8.41.

8.43. En el Problema 7.33 se utilizó la ecuación de Antoine para determinar $\Delta_{vap}H_m$ del H_2O a 100 °C. El resultado era poco exacto por haber despreciado la no idealidad del gas. Vamos a obtener ahora un resultado más exacto. Para el H_2O a 100 °C, el segundo coeficiente del virial es −452 cm^3/mol. (*a*) Utilice la ecuación de Antoine y los datos del Problema 7.33 para determinar dP/dT para el H_2O a 100 °C, siendo P la presión de vapor. (*b*) Utilice la ecuación de Clapeyron $dP/dT = \Delta H_m/(T\,\Delta V_m)$ para determinar $\Delta_{vap}H_m$ del H_2O a 100 °C; calcule ΔV_m utilizando la ecuación del virial truncada (8.7) y el volumen molar del líquido saturado a 100 °C, que es 19 cm^3/mol. Compare su resultado con el valor aceptado, 40,66 kJ/mol.

8.44. Algunos datos de V_m frente a P para el $CH_4(g)$ a −50 °C son:

P/atm	5	10	20	40	60
V_m/(cm^3/mol)	3577	1745	828	365	206

Para la ecuación del virial (8.4), despreciando los términos posteriores a C, utilice una hoja de cálculo para determinar los valores de B y C que minimizan las sumas de los cuadrados de las desviaciones entre las presiones calculadas y las presiones observadas.

8.45. ¿Verdadero o falso? (*a*) El parámetro a en la ecuación de Van der Waals tiene el mismo valor para todos los gases. (*b*) El parámetro a en la ecuación de Van der Waals del N_2 tiene el mismo valor que a en la ecuación de Redlich-Kwong del N_2.

CAPÍTULO

9

DISOLUCIONES

La mayor parte de la química y la bioquímica tienen lugar en disolución. Una **disolución** es una mezcla homogénea; es decir, una disolución es un sistema monofásico con más de un componente. La fase puede ser sólida, líquida o gaseosa. La mayor parte de este capítulo se ocupa de las disoluciones líquidas, pero casi todas las ecuaciones de las Secciones 9.1 a 9.4 se aplican a todas las disoluciones.

La Sección 9.1 define las formas de especificar la composición de una disolución. La termodinámica de las disoluciones se formula en términos de las magnitudes molares parciales. Sus definiciones, relaciones mutuas y determinación experimental se exponen en las Secciones 9.2 y 9.4. Del mismo modo que el comportamiento de los gases se trata en función de las desviaciones respecto al comportamiento de un modelo sencillo (el gas ideal) que se cumple en unas condiciones límite (baja densidad, y por lo tanto interacciones intermoleculares despreciables), el comportamiento de las disoluciones líquidas se trata en función de las desviaciones respecto a uno de los dos modelos siguientes: (*a*) la disolución ideal, que se cumple en el límite de diferencias prácticamente despreciables entre las propiedades de los componentes de la disolución (Secs. 9.5 y 9.6); (*b*) la disolución diluida ideal, que se cumple en el límite de una disolución muy diluida (Secs. 9.7 y 9.8). Las disoluciones no ideales se analizan en los Capítulos 10 y 11.

9.1

COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN

La composición de una disolución puede especificarse de varias formas. Se define la **fracción molar** x_i de una especie i por medio de la Ecuación (1.6), que da $x_i \equiv n_i/n_{\text{tot}}$, siendo n_i el número de moles de i y n_{tot} el número total de moles de todas las especies presentes en la disolución. Se define la **concentración (molar)** (o *concentración volumétrica*) c_i de una especie i por medio de la ecuación (6.21) como

$$c_i \equiv n_i/V \qquad \textbf{(9.1)*}$$

donde V es el volumen de la disolución. En disoluciones líquidas, la concentración molar de una especie, expresada en moles por litro (dm^3), se denomina **molaridad**. La **concentración másica** ρ_i de una especie i en una disolución de volumen V es

$$\rho_i \equiv m_i/V \qquad (9.2)^*$$

donde m_i es la masa de especie i presente.

En las disoluciones líquidas y sólidas, suele resultar conveniente considerar una sustancia (denominada **disolvente**) de forma diferente a todas las demás (denominadas **solutos**). Normalmente, la fracción molar del disolvente es mayor que la fracción molar de cada soluto. Adoptaremos el convenio de *designar al disolvente mediante la letra* A.

Se define la **molalidad** m_i de la especie i en una disolución como el número de moles de i dividido por la masa del disolvente. Sea una disolución que contiene n_B moles de soluto B (más cantidades arbitrarias de otros solutos) y n_A moles de disolvente A. Sea M_A la masa molecular del disolvente. A partir de la Ecuación (1.4), la masa de disolvente w_A es igual a $n_A M_A$. Utilizamos el símbolo w para la masa para evitar confusiones con la molalidad. La molalidad m_B del soluto es

$$m_B \equiv \frac{n_B}{w_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} \qquad (9.3)^*$$

En (9.3), M_A es la masa molecular del disolvente (*no* el peso molecular) y debe tener las dimensiones adecuadas. El peso molecular es adimensional, mientras que M_A tiene unidades de masa por mol (Sec. 1.4). Las unidades de M_A suelen ser gramos por mol o kilogramos por mol. Los químicos utilizan casi siempre moles por kilogramo como unidades de la molalidad. Por tanto, es aconsejable que M_A en (9.3) venga expresado en kg/mol. Fíjese que es la masa del *disolvente* (y no la masa de la disolución) la que aparece en la definición (9.3) de molalidad.

El **porcentaje en peso** de una especie B en disolución es $(w_B/w) \times 100\,\%$, siendo w_B la masa de B y w la masa de disolución. La *fracción en peso* de B es w_B/w.

Como el volumen V de una disolución depende de T y P, las concentraciones c_i cambian cuando lo hacen T y P. Las fracciones molares y las molalidades son independientes de T y P.

EJEMPLO 9.1

Composición de una disolución

Una disolución acuosa de $AgNO_3$ con una composición del 12,000 % en peso de $AgNO_3$ tiene una densidad de 1,1080 g/cm^3 a 20 °C y 1 atm. Calcule la fracción molar, la concentración molar a 20 °C y 1 atm, y la molalidad del soluto $AgNO_3$.

Las incógnitas son propiedades intensivas, y no dependen de la cantidad de disolución. Por tanto, tenemos libertad para elegir una cantidad de disolución fija con la que trabajar. Tomamos 100,00 g de disolución. En

100,00 g de disolución hay 12,00 g de $AgNO_3$ y 88,00 g de H_2O. Pasando a moles, encontramos $n(AgNO_3) = 0{,}07064$ moles y $n(H_2O) = 4{,}885$ moles. Por tanto, $x(AgNO_3) = 0{,}07064/4{,}955_6 = 0{,}01425$. El volumen ocupado por 100,00 g de disolución es $V = m/\rho = (100{,}00\ \text{g})/(1{,}1080\ \text{g/cm}^3) = 90{,}25\ \text{cm}^3$. Las definiciones $c_i = n_i/V$ y $m_i = n_i/w_A$ [Ecs. (9.1) y (9.3)] dan

$$c(AgNO_3) = (0{,}07064\ \text{moles})/(90{,}25\ \text{cm}^3) = 7{,}827 \times 10^{-4}\ \text{moles/cm}^3$$

$$= (7{,}827 \times 10^{-4}\ \text{moles/cm}^3)\ (10^3\ \text{cm}^3/1\ \text{L}) = 0{,}7827\ \text{moles/L}$$

$$m(AgNO_3) = (0{,}07064\ \text{moles})/(88{,}0\ \text{g}) = 0{,}8027 \times 10^{-3}\ \text{moles/g}$$

$$= (0{,}8027 \times 10^{-3}\ \text{moles/g})\ (10^3\ \text{g/kg}) = 0{,}8027\ \text{moles/kg}$$

En este ejemplo se conocía el porcentaje en peso, por lo que era conveniente trabajar con 100 g de disolución. Si se conoce la molaridad, es conveniente tomar la cantidad de disolución como 1 L. Si se conoce la molalidad, es conveniente trabajar con una cantidad de disolución que contenga 1 kg de disolvente.

EJERCICIO. Se prepara una disolución disolviendo 555,5 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 600 mL de agua, y diluyendo con agua hasta un volumen final de 1,0000 L. La densidad de la disolución final es 1,2079 g/cm^3. Calcule la fracción molar, la molalidad y el porcentaje en peso de la sacarosa en esta disolución. (*Respuestas*: 0,04289; 2,488 moles/kg; 45,99 %.)

9.2 MAGNITUDES MOLARES PARCIALES

Volúmenes molares parciales. Suponga que formamos una disolución mezclando a temperatura y presión constantes $n_1, n_2, \ldots, n_r$ moles de las sustancias 1, 2, ..., r. Sean $V^*_{m,1}, \ldots, V^*_{m,r}$ los volúmenes molares de las sustancias puras 1, 2, ..., r a T y P, y sea V^* el volumen total de los componentes sin mezclar (puros) a T y P. *El asterisco indica que la propiedad se refiere a una sustancia pura o a un conjunto de sustancias puras.* Tenemos

$$V^* = n_1 V^*_{m,1} + n_2 V^*_{m,2} + \cdots + n_r V^*_{m,r} = \sum_i n_i V^*_{m,i} \tag{9.4}$$

Después de la mezcla, se encuentra en general que el volumen V de la disolución *no* es igual al volumen previo a la mezcla; $V \neq V^*$. Por ejemplo, la adición de 50,0 cm^3 de agua a 50,0 cm^3 de etanol a 20 °C y 1 atm da una disolución cuyo volumen es de sólo 96,5 cm^3 a 20 °C y 1 atm (Fig. 9.1). La diferencia entre V de la disolución y V^* proviene de (*a*) las diferencias entre las fuerzas intermoleculares existentes en la disolución y las existentes en los componentes puros; (*b*) las diferencias entre el empaquetamiento de las moléculas en la disolución y su empaquetamiento en los componentes puros, debido a los distintos tamaños y formas de las moléculas que se mezclan.

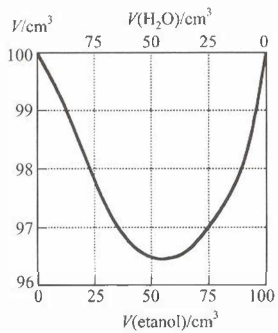


FIGURA 9.1
Volumen V de una disolución formada al mezclar un volumen V_{etanol} de etanol puro con un volumen (100 cm^3 – V_{etanol}) de agua pura a 20 °C y 1 atm.

Podemos escribir una ecuación como la (9.4) para cualquier propiedad extensiva, como por ejemplo U, H, S, G y C_p. Se encuentra que, en general, cada una de estas propiedades cambia al mezclar los componentes a T y P constantes.

Queremos expresiones para el volumen V de la disolución y para el resto de sus propiedades extensivas. Cada una de estas propiedades es función del estado de la disolución, que puede especificarse por medio de las variables T, P, n_1, n_2, ..., n_r. Por lo tanto,

$$V = V(T, P, n_1, n_2, ..., n_r), \qquad U = U(T, P, n_1, n_2, ..., n_r) \tag{9.5}$$

con ecuaciones similares para H, S, etc. La diferencial total de V en (9.5) es

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{i\neq 1}} dn_1 + \cdots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{i\neq r}} dn_r \tag{9.6}$$

El subíndice n_i en las dos primeras derivadas parciales indica que todos los números de moles se mantienen constantes; el subíndice $n_{i\neq 1}$ indica que se mantienen constantes todos los números de moles excepto n_1. Definimos el **volumen molar parcial** $\overline{V}_j$ de una sustancia j en la disolución como

$$\overline{V}_j \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} \qquad \text{sist. monofásico} \tag{9.7}*$$

siendo V el volumen de la disolución y donde la derivada parcial se realiza manteniendo constantes T, P y todos los números de moles excepto n_j. (La barra en $\overline{V}_j$ no significa que sea un valor medio.) La Ecuación (9.6) queda

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \overline{V}_i \, dn_i \tag{9.8}$$

La Ecuación (9.8) da el cambio de volumen infinitesimal dV que se produce cuando la temperatura, presión y números de moles de la disolución varían en dT, dP, dn_1, dn_2, ...

A partir de (9.7), un volumen molar parcial es el cociente entre cambios infinitesimales de dos propiedades extensivas, por lo que es una propiedad intensiva. Como cualquier propiedad intensiva, $\overline{V}_i$ depende de T, P y las fracciones molares en la disolución:

$$\overline{V}_i = \overline{V}_i(T, P, x_1, x_2, ...) \tag{9.9}$$

A partir de (9.7), si dV es el cambio infinitesimal que se produce en el volumen de la disolución cuando se añaden a la misma dn_j moles de la sustancia j, manteniendo constantes T, P y todos los números de moles excepto n_j, entonces $\overline{V}_j$ es igual a dV/dn_j (véase la Figura 9.2). $\overline{V}_j$ es la velocidad de cambio del volumen de la disolución con respecto a n_j a T y P constantes. El volumen molar parcial $\overline{V}_j$ de la sustancia j en la disolución indica cómo responde el volumen V de la disolución a la adición a la misma de j a T y P constantes; dV es igual a $\overline{V}_j \, dn_j$ cuando j se añade a T y P constantes.

El volumen de la sustancia j pura es $V_j^* = n_j V_{m,j}^*(T, P)$, siendo $V_{m,j}^*$ el volumen molar de j puro. Si consideramos una sustancia pura como un caso especial

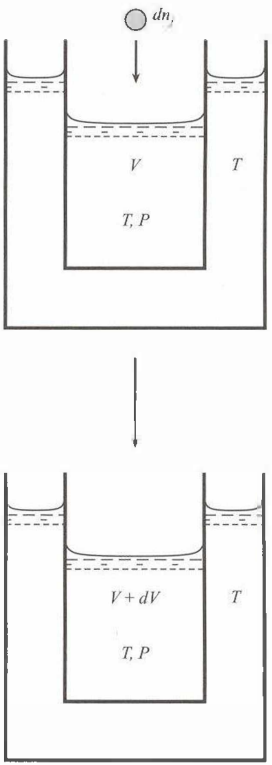


FIGURA 9.2
La adición de dn_j moles de sustancia j a una disolución que se mantiene a T y P constantes da lugar a un cambio dV en el volumen de la disolución. El volumen molar parcial $\overline{V}_j$ de j en la disolución es igual a dV/dn_j.

de disolución, entonces la definición (9.7) de $\overline{V}_j$ da $\overline{V}_j^* \equiv (\partial V/\partial n_j)_{T,P,n_{i\neq j}} = (\partial V_j^*/\partial n_j)_{T,P} = V_{m,j}^*$. Por lo tanto,

$$\overline{V}_j^* = V_{m,j}^* \qquad \textbf{(9.10)}^*$$

El volumen molar parcial de una sustancia pura es igual a su volumen molar. Sin embargo, el volumen molar parcial de un componente j de una disolución *no* es necesariamente igual al volumen molar de j puro.

EJEMPLO 9.2

Volúmenes molares parciales en una mezcla de gases ideales

Calcule el volumen molar parcial para un componente de una mezcla de gases ideales.

Tenemos

$$V = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots + n_r)RT/P$$

$$\overline{V}_i = (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} = RT/P \qquad \text{mezcla de gases ideales} \qquad (9.11)$$

Por supuesto, RT/P es el volumen molar del gas puro i a la T y P de la mezcla, por lo que $\overline{V}_i = V_{m,i}^*$ para una mezcla de gases ideales, un resultado que ya no es cierto para mezclas de gases reales.

EJERCICIO. Cierta mezcla gaseosa con dos componentes sigue la ecuación de estado $P(V - n_1b_1 - n_2b_2) = (n_1 + n_2)RT$, donde b_1 y b_2 son constantes. Calcule $\overline{V}_1$ y $\overline{V}_2$ para esta mezcla. (*Respuesta*: $RT/P + b_1$, $RT/P + b_2$.)

Relación entre el volumen de la disolución y los volúmenes molares parciales. A continuación vamos a calcular una expresión para el volumen V de una disolución. V depende de la temperatura, la presión y los números de moles. Para valores fijos de T, P y de las fracciones molares de la disolución, x_i, el volumen, que es una propiedad extensiva, es directamente proporcional al número total de moles n de la disolución. (Si duplicamos todos los números de moles a T y P constantes, entonces V se duplica; si triplicamos los números de moles, V se triplica; etc.) Como V es proporcional a n para unos T, P, x_1, x_2, ..., x_r dados, la ecuación de V debe tener la forma

$$V = nf(T, P, x_1, x_2, \ldots) \qquad (9.12)$$

donde $n \equiv \Sigma_i n_i$ y donde f es alguna función de T, P y las fracciones molares. Diferenciando (9.12) a T, P, x_1, ..., x_r constantes se obtiene

$$dV = f(T, P, x_1, x_2, \ldots)\, dn \qquad T, P, x_i \text{ constantes} \qquad (9.13)$$

A T y P constantes, la Ecuación (9.8) pasa a ser

$$dV = \sum_i \overline{V}_i\, dn_i \qquad T, P \text{ constantes} \qquad (9.14)$$

Sabemos que $x_i = n_i/n$ o $n_i = x_i n$. Por lo tanto, $dn_i = x_i\, dn + n\, dx_i$. Para x_i constante, $dx_i = 0$ y $dn_i = x_i\, dn$. Sustituyendo en (9.14) se obtiene

$$dV = \sum_i x_i \overline{V}_i\, dn \qquad T, P, x_i \text{ constantes} \tag{9.15}$$

Comparando las expresiones (9.13) y (9.15) para dV resulta (después de dividir por dn): $f = \Sigma_i x_i \overline{V}_i$. La Ecuación (9.12) queda $V = nf = n\,\Sigma_i x_i \overline{V}_i$, o bien (teniendo en cuenta que $x_i = n_i/n$)

$$V = \sum_i n_i \overline{V}_i \qquad \text{sist. monofásico} \tag{9.16}*$$

Este resultado fundamental expresa el volumen V de la disolución en función de los volúmenes molares parciales $\overline{V}_i$ de los componentes de la disolución, donde cada $\overline{V}_i$ [Ec. (9.9)] se evalúa a la temperatura, presión y fracciones molares de la disolución.

El cambio de volumen producido al mezclar los componentes puros para formar la disolución a T y P constantes viene dado por la diferencia entre (9.16) y (9.4):

$$\Delta_{\text{mez}} V \equiv V - V^* = \sum_i n_i (\overline{V}_i - V^*_{\text{m},i}) \qquad T, P \text{ constantes} \tag{9.17}$$

donde «mez» indica el proceso de mezclar (y no la mezcla).

La Ecuación (9.16) se escribe algunas veces en la forma $V_{\text{m}} = \Sigma_i x_i \overline{V}_i$, donde el **volumen molar medio** V_{m} de la disolución es [Ec. (8.11)] $V_{\text{m}} \equiv V/n$, con $n \equiv \Sigma_i n_i$.

Medida de volúmenes molares parciales. Sea una disolución formada por las sustancias A y B. Para medir $\overline{V}_{\text{B}} \equiv (\partial V/\partial n_{\text{B}})_{T,P,n_{\text{A}}}$ se preparan disoluciones a la T y P deseadas; todas ellas contendrán un número fijo de moles de A pero valores diferentes de n_{B}. A continuación se representan los volúmenes de disolución medidos V frente a n_{B}. La pendiente de la curva de V frente a n_{B} a cualquier composición será entonces $\overline{V}_{\text{B}}$ para esa composición. La pendiente de una curva en cualquiera de sus puntos se determina dibujando la recta tangente a la curva en ese punto y calculando su pendiente.

Una vez calculado $\overline{V}_{\text{B}}$ por el *método de la pendiente*, se puede calcular $\overline{V}_{\text{A}}$ utilizando la expresión $V = n_{\text{A}}\overline{V}_{\text{A}} + n_{\text{B}}\overline{V}_{\text{B}}$ [Ec. (9.16)]; obtenemos $\overline{V}_{\text{A}} = (V - n_{\text{B}}\overline{V}_{\text{B}})/n_{\text{A}}$.

En la Figura 9.3 se representa V frente a $n(\text{MgSO}_4)$ para disoluciones de $\text{MgSO}_4(ac)$ que contienen una cantidad fija (1000 g o 55,5 moles) de disolvente (H_2O) a 20 °C y 1 atm. Para 1000 g de disolvente, el valor numérico de n_{B} es igual a la molalidad del soluto en moles/kg.

EJEMPLO 9.3

Método de la pendiente para volúmenes molares parciales

Utilice la Figura 9.3 para calcular $\overline{V}_{\text{MgSO}_4}$ y $\overline{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ en una disolución de MgSO_4 (ac), de molalidad 0,1 moles/kg, a 20 °C y 1 atm.

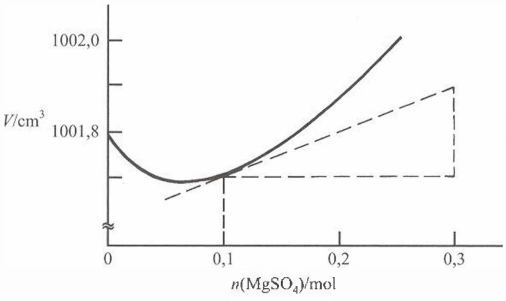


FIGURA 9.3
Volúmenes a 20 °C y 1 atm de disoluciones que contienen 1000 g de agua y n moles de $MgSO_4$. Las líneas discontinuas se utilizan para determinar que $\overline{V}_{MgSO_4} = 1{,}0$ cm³/mol cuando la molalidad es 0,1 moles/kg.

Dibujando la línea tangente correspondiente a 0,1 moles de $MgSO_4$ por kilogramo de H_2O, se encuentra que su pendiente es 1,0 cm³/mol, como se muestra en la Figura 9.3. Por tanto, $\overline{V}_{MgSO_4} = 1{,}0$ cm³/mol cuando $m_{MgSO_4} =$ = 0,1 moles/kg. En ese punto, el volumen de la disolución es $V = 1001{,}70$ cm³. Esta disolución contiene 0,10 moles de $MgSO_4$ y 1000 g de H_2O, que son 55,51 moles de H_2O. Utilizando $V = n_A\overline{V}_A + n_B\overline{V}_B$ se obtiene

$$V = 1001{,}70 \text{ cm}^3 = (55{,}51 \text{ moles})\,\overline{V}_{H_2O} + (0{,}10 \text{ moles})\,(1{,}0 \text{ cm}^3/\text{mol})$$

$$\overline{V}_{H_2O} = 18{,}04 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

EJERCICIO. Calcule $\overline{V}_{MgSO_4}$ y $\overline{V}_{H_2O}$ en una disolución de $MgSO_4(ac)$ de molalidad 0,20 moles/kg a 20 °C y 1 atm. (*Respuestas*: 2,2 cm³/mol; 18,04 cm³/mol.)

Debido a las fuertes atracciones existentes entre los iones del soluto y las moléculas de agua, el volumen V de la disolución representado en la Figura 9.3 disminuye inicialmente al aumentar n_{MgSO_4} manteniendo n_{H_2O} constante. La pendiente negativa significa que el volumen molar parcial $\overline{V}_{MgSO_4}$ es negativo para molalidades menores que 0,07 moles/kg. El empaquetamiento abigarrado de las moléculas de agua en las capas de solvatación alrededor de los iones hace que el volumen de una disolución diluida de $MgSO_4$ sea menor que el volumen del agua pura empleada para preparar la disolución, con lo que $\overline{V}_{MgSO_4}$ es negativo.

El valor de $\overline{V}_i$ en el límite en el que la concentración de soluto i tiende a cero es el volumen molar parcial de i **a dilución infinita**, y se simboliza por $\overline{V}_i^{\infty}$. Para calcular $\overline{V}_i^{\infty}$ del $MgSO_4$ en agua a 20 °C, se dibuja en la Figura 9.3 la recta tangente a la curva para $n_{MgSO_4} = 0$ y se determina su pendiente. Algunos valores de $\overline{V}_i^{\infty}$ para solutos en disolución acuosa a 25 °C y 1 atm, comparados con los volúmenes molares $V_{m,i}^*$ de los solutos puros, son:

Soluto	NaCl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	H_2SO_4	CH_3OH	n-C_3H_7OH
$\overline{V}_i^{\infty}$/(cm³/mol)	16,6	11,6	−7,0	14,1	38,7	70,7
$V_{m,i}^*$/(cm³/mol)	27,0	53,0	45,3	53,5	40,7	75,1

Para una disolución con dos componentes existe sólo una fracción molar independiente, por lo que $\overline{V}_A = \overline{V}_A(T, P, x_A)$ y $\overline{V}_B = \overline{V}_B(T, P, x_A)$ [Ec. (9.9)], de acuerdo con el hecho de que un sistema de una fase con dos componentes tiene 3 grados de libertad. Para disoluciones de agua (A) y metanol (M), en la Figura 9.4 se muestra la dependencia del volumen molar parcial $\overline{V}_A$ con la temperatura, la presión y la composición. Para $x_M = 0$, la disolución es agua pura, y el valor $\overline{V}_A = 18{,}07\ \text{cm}^3/\text{mol}$ a 25 °C y 1 bar de la Figura 9.4 es el valor de V_m^* del H_2O pura a 25 °C y 1 bar.

Otras magnitudes molares parciales. Las ideas que acabamos de desarrollar para el volumen V se aplican a cualquier propiedad extensiva de la disolución. Por ejemplo, la energía interna U de la disolución es una función de T, P, n_1, ..., n_r [Ec. (9.5)], y por analogía con $\overline{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ [Ec. (9.7)], se define la **energía interna molar parcial** $\overline{U}_i$ del componente i en la disolución como

$$\overline{U}_i \equiv (\partial U/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \text{sist. monofásico} \qquad (9.18)$$

Los mismos argumentos que condujeron a $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$ [Ec. (9.16)] dan (sólo por sustitución del símbolo V por U en todas las ecuaciones de la deducción)

$$U = \sum_i n_i \overline{U}_i \qquad \text{sist. monofásico} \qquad (9.19)$$

siendo U la energía interna de la disolución.

Existen también entalpías molares parciales $\overline{H}_i$, entropías molares parciales $\overline{S}_i$, energías de Helmholtz molares parciales $\overline{A}_i$, energías de Gibbs molares parciales $\overline{G}_i$ y capacidades caloríficas molares parciales $\overline{C}_{P,i}$:

$$\overline{H}_i \equiv (\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}, \qquad \overline{S}_i \equiv (\partial S/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (9.20)$$

$$\overline{G}_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}, \qquad \overline{C}_{P,i} \equiv (\partial C_P/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (9.21)$$

siendo H, S, G y C_P la entalpía, entropía, energía de Gibbs y capacidad calorífica de la disolución, respectivamente. *Todas las magnitudes molares parciales se definen con T, P y $n_{j\neq i}$ constantes.*

La energía de Gibbs molar parcial es especialmente importante, ya que es idéntica al potencial químico [Ec. (4.72)]:

$$\overline{G}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \equiv \mu_i \qquad \text{sist. monofásico} \qquad \mathbf{(9.22)^*}$$

De forma análoga a (9.16) y (9.19), la energía de Gibbs G de la disolución es

$$G = \sum_i n_i \overline{G}_i \equiv \sum_i n_i \mu_i \qquad \text{sist. monofásico} \qquad (9.23)$$

Las ecuaciones como (9.23) y (9.19) ponen de manifiesto el papel fundamental de las magnitudes molares parciales en la termodinámica de disoluciones. Cada una de las propiedades extensivas de una disolución puede expresarse en función de magnitudes molares parciales.

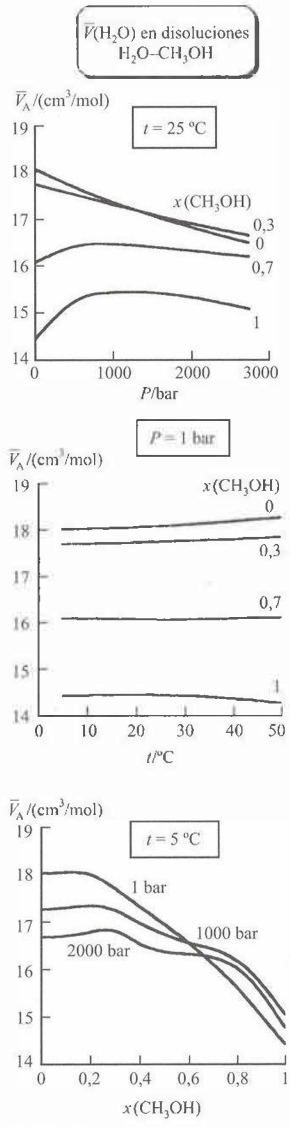


FIGURA 9.4
Volúmenes molares parciales $\overline{V}_A$ del agua para disoluciones de agua (A) y metanol (M). Las curvas de $x_M = 1$ corresponden a valores a dilución infinita. [Datos tomados de A. J. Easteal y L. A. Woolf, *J. Chem. Thermodyn.*, **17**, 49 (1985).]

Si llamamos Y a una propiedad extensiva cualquiera de una disolución, la propiedad molar parcial correspondiente para el componente i de la disolución viene definida por

$$\overline{Y}_i \equiv (\partial Y/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \textbf{(9.24)*}$$

Las magnitudes molares parciales aparecen como el cociente de dos magnitudes extensivas infinitesimales, por lo que son propiedades intensivas. De forma análoga a (9.8), dY es

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \overline{Y}_i \, dn_i \qquad (9.25)$$

El mismo razonamiento que condujo a (9.16) proporciona el valor de Y para la disolución

$$Y = \sum_i n_i \overline{Y}_i \qquad \text{sist. monofásico} \qquad \textbf{(9.26)*}$$

La Ecuación (9.26) sugiere considerar $n_i\overline{Y}_i$ como la contribución del componente i de la disolución a la propiedad extensiva Y de la fase. Sin embargo, este punto de vista implica una simplificación excesiva. La magnitud molar parcial $\overline{Y}_i$ es una función de T, P y de las fracciones molares de la disolución. Debido a las fuerzas intermoleculares, $\overline{Y}_i$ es una propiedad de la disolución en conjunto, y no una propiedad exclusiva del componente i.

Como se vio al final de la Sección 7.1, para un sistema en equilibrio, la ecuación $dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma_i \mu_i\, dn_i$ es válida tanto si el sumatorio se extiende a todas las especies presentes en realidad como si se limita a los componentes independientes. De forma semejante, las relaciones $G = \Sigma_i n_i\overline{G}_i$ e $Y = \Sigma_i n_i\overline{Y}_i$ [Ecs. (9.23) y (9.26)] son válidas si la suma se extiende a todas las especies químicas, utilizando el número real de moles de cada una de las especies presentes, o si se extiende sólo a los componentes independientes, utilizando los números aparentes de moles presentes e ignorando las reacciones químicas. La demostración es esencialmente la misma que se realizó en el Problema 7.53.

Relaciones entre las magnitudes molares parciales. Para la mayoría de las relaciones termodinámicas entre propiedades extensivas de un sistema homogéneo, se pueden encontrar las relaciones correspondientes en las que se sustituyen las magnitudes extensivas por magnitudes molares parciales. Por ejemplo, en una disolución G, H y S cumplen

$$G = H - TS \qquad (9.27)$$

Si derivamos parcialmente (9.27) respecto a n_i a T, P y $n_{j\neq i}$ constantes, y utilizamos las definiciones (9.20) a (9.22) para $\overline{H}_i$, $\overline{G}_i$ y $\overline{S}_i$, obtenemos

$$(\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} = (\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} - T(\partial S/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$$
$$\mu_i \equiv \overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \qquad (9.28)$$

que corresponde a (9.27).

Otro ejemplo es la primera ecuación de (4.70):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -S \tag{9.29}$$

Haciendo la derivada parcial de (9.29) respecto a n_i se obtiene

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}\right)_{P,n_j}$$

donde se ha utilizado $\partial^2 z/(\partial x \partial y) = \partial^2 z/(\partial y \partial x)$ [Ec. (1.36)]. Utilizando (9.20) y (9.22) resulta

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} \equiv \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\overline{S}_i \tag{9.30}$$

que corresponde a (9.29) con las variables extensivas reemplazadas por magnitudes molares parciales. Del mismo modo, la derivada parcial respecto a n_i de $(\partial G/\partial P)_{T,n_j} = V$ conduce a

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} \equiv \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \overline{V}_i \tag{9.31}$$

El subíndice n_j en (9.31) indica que todos los números de moles permanecen constantes.

Importancia de los potenciales químicos. Los potenciales químicos constituyen las propiedades clave de la termodinámica química. Los μ_i determinan el equilibrio químico y el equilibrio de fases [Ecs. (4.88) y (4.98)]. Más aún, *a partir de los μ_i se pueden calcular todas las demás propiedades molares parciales y propiedades termodinámicas de la disolución*, si se conocen los potenciales químicos en función de T, P y la composición. Las derivadas parciales de μ_i respecto a T y P proporcionan $-\overline{S}_i$ y $\overline{V}_i$ [Ecs. (9.30) y (9.31)]. A continuación, se puede obtener $\overline{H}_i$ utilizando $\mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i$ [Ec. (9.28)]. Con $\overline{U}_i = \overline{H}_i - P\overline{V}_i$ (Prob. 9.19) y $\overline{C}_{P,i} = (\partial \overline{H}_i/\partial T)_{P,n_j}$ se determinan $\overline{U}_i$ y $\overline{C}_{P,i}$. Una vez conocidas las magnitudes molares parciales μ_i, $\overline{S}_i$, $\overline{V}_i$, etc., se obtienen las propiedades de la disolución, tales como $G = \Sigma_i n_i \overline{G}_i$, $S = \Sigma_i n_i \overline{S}_i$, $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$, etc. [Ec. (9.26)]. Fíjese que si se conoce V en función de T, P y la composición, también se conoce la ecuación de estado de la disolución.

EJEMPLO 9.4

Utilización de μ_i para determinar $\overline{V}_i$

A partir de μ_i, calcule $\overline{V}_i$ para un componente de una mezcla de gases ideales.

El potencial químico de un componente en una mezcla de gases ideales es [Ec. (6.4)]

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (x_i P/P^\circ)$$

Utilizando $\overline{V}_i = (\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_j}$ [Ec. (9.31)], se obtiene, en concordancia con (9.11),

$$\overline{V}_i = RT(\partial[\ln (x_i P/P^\circ)]/\partial P)_{T,n_j} = RT/P$$

EJERCICIO. Utilice el resultado $\overline{V}_i = RT/P$ para verificar la relación $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$ [Ec. (9.16)] para una mezcla de gases ideales.

Resumen. El volumen molar parcial $\overline{V}_i$ de un componente i en una disolución de volumen V se define como $\overline{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. El volumen de la disolución viene dado por $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$. Existen ecuaciones semejantes para las demás propiedades extensivas (U, H, S, G, etc). Se han encontrado relaciones entre $\overline{G}_i$, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$ y $\overline{V}_i$; son similares a las relaciones correspondientes existentes entre G, H, S y V. Se pueden obtener todas las propiedades termodinámicas de una disolución si se conocen los potenciales químicos $\mu_i \equiv \overline{G}_i$ en función de T, P y la composición.

9.3 MAGNITUDES DE MEZCLA

De la misma forma que se ha definido $\Delta_{\text{mez}}V \equiv V - V^*$ a T y P constantes [Ec. (9.17)], se pueden definir también otras magnitudes de mezcla para una disolución. Por ejemplo,

$$\Delta_{\text{mez}}H \equiv H - H^*, \qquad \Delta_{\text{mez}}S \equiv S - S^*, \qquad \Delta_{\text{mez}}G \equiv G - G^*$$

donde H, S y G son propiedades de la disolución, mientras que H^*, S^* y G^* son las propiedades de los componentes puros sin mezclar, a la misma T y P que la disolución.

La magnitud de mezcla más importante es $\Delta_{\text{mez}}G = G - G^*$. La energía de Gibbs G de la disolución viene dada por la Ecuación (9.23) como $G = \Sigma_i n_i \overline{G}_i$ (donde $\overline{G}_i$ es una magnitud molar parcial). La energía de Gibbs G^* de los componentes sin mezclar es $G^* = \Sigma_i n_i G^*_{\text{m},i}$ (siendo $G^*_{\text{m},i}$ la energía de Gibbs molar de la sustancia pura i). Por lo tanto,

$$\Delta_{\text{mez}}G \equiv G - G^* = \sum_i n_i(\overline{G}_i - G^*_{\text{m},i}) \qquad T, P \text{ constantes} \tag{9.32}$$

que es semejante a (9.17) para $\Delta_{\text{mez}}V$. Tenemos

$$\Delta_{\text{mez}}G = \Delta_{\text{mez}}H - T\Delta_{\text{mez}}S \qquad T, P \text{ constantes} \tag{9.33}$$

que es un caso particular de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ a T constante.

De la misma forma que se pueden obtener $\overline{S}_i$ y $\overline{V}_i$ como derivadas parciales de $\overline{G}_i$ [Ecs. (9.30) y (9.31)], también se pueden calcular $\Delta_{mez}S$ y $\Delta_{mez}V$ como derivadas parciales de $\Delta_{mez}G$. Calculando $(\partial/\partial P)_{T,n_j}$ de (9.32), llegamos a

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mez}G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial P}\sum_i n_i(\overline{G}_i - G^*_{m,i}) = \sum_i n_i\left[\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} - \left(\frac{\partial G^*_{m,i}}{\partial P}\right)_T\right]$$

$$= \sum_i n_i(\overline{V}_i - V^*_{m,i})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mez}G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \Delta_{mez}V \tag{9.34}$$

donde hemos utilizado (9.31), (4.51) y (9.17).

Análogamente, calculando $(\partial/\partial T)_{P,n_j}$ de (9.32), se encuentra (Prob. 9.21)

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mez}G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\Delta_{mez}S \tag{9.35}$$

Las relaciones entre las magnitudes molares parciales y las magnitudes de mezcla de la sección anterior y de ésta son fáciles de formular, ya que recuerdan las ecuaciones relacionadas con G. Así, (9.28) y (9.33) tienen la misma forma que $G = H - TS$, (9.30) y (9.35) son similares a $(\partial G/\partial T)_P = -S$ [Ec. (4.51)], mientras que (9.31) y (9.34) se asemejan a $(\partial G/\partial P)_T = V$ [Ec. (4.51)].

Las variaciones $\Delta_{mez}V$, $\Delta_{mez}U$, $\Delta_{mez}H$ y $\Delta_{mez}C_P$ que acompañan la formación de la disolución se deben totalmente a los cambios (tanto energéticos como estructurales) en las interacciones intermoleculares. Sin embargo, las variaciones de S, A y G no se deben sólo a los cambios de interacciones intermoleculares, sino también al inevitable aumento de entropía que acompaña la mezcla de sustancias a T y P constantes y al aumento simultáneo en el volumen ocupado por cada componente. Incluso si las interacciones intermoleculares en la disolución fueran las mismas que en las sustancias puras, todavía serían distintas de cero $\Delta_{mez}S$ y $\Delta_{mez}G$.

Podría pensarse que a T y P constantes, $\Delta_{mez}S$ será siempre positivo, ya que intuitivamente una disolución parece estar más desordenada que los componentes puros aislados. Es verdad que la contribución del aumento de volumen de cada componente a $\Delta_{mez}S$ es siempre positiva. Sin embargo, la contribución debida a la modificación en las interacciones intermoleculares puede ser tanto positiva como negativa, y en ocasiones es lo suficientemente negativa como para compensar la contribución de los incrementos de volumen. Por ejemplo, al mezclar 0,5 moles de H_2O y 0,5 moles de $(C_2H_5)_2NH$ a 49 °C y 1 atm, se obtiene experimentalmente $\Delta_{mez}S = -8{,}8$ J/K. Este valor puede asignarse a la formación de enlaces de hidrógeno entre la amina y el agua más intensos que los existentes en promedio en los componentes puros. En este caso la mezcla es fuertemente exotérmica, por lo que $\Delta S_{entorno}$ es mayor que $|\Delta S_{sist}|$, ΔS_{univ} es positivo y $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\Delta_{mez}S$ es negativo (Fig. 9.5).

Las magnitudes de mezcla como $\Delta_{mez}V$, $\Delta_{mez}H$ y $\Delta_{mez}S$ nos informan sobre las interacciones intermoleculares existentes en la disolución, en comparación con las existentes en los componentes puros. Desgraciadamente, la interpretación de las magnitudes de mezcla de los líquidos en función de las interacciones intermoleculares es bastante difícil (véanse los ejemplos en *Rowlinson y Swinton,* cap. 5).

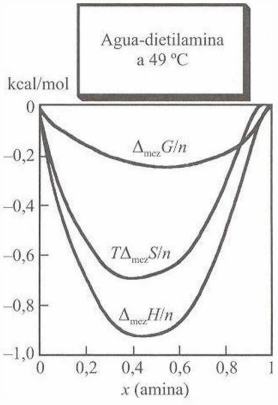


FIGURA 9.5
Magnitudes termodinámicas de mezcla para disoluciones de agua + dietilamina a 49 °C y 1 atm. Fíjese que $\Delta_{mez}S$ es negativa. n es el número total de moles.

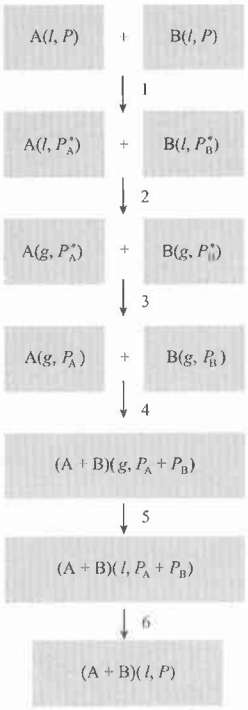


FIGURA 9.6
Proceso isotérmico de seis etapas para convertir los líquidos puros A y B a la presión P en una disolución de A + B a P. P_A^* y P_B^* son las presiones de vapor de A puro y B puro, y P_A y P_B son las presiones parciales en el vapor sobre la disolución A + B.

Determinación experimental de las magnitudes de mezcla. Se puede determinar fácilmente $\Delta_{mez}V$ a partir de medidas de densidad de la disolución y de los componentes puros, o a partir de medidas directas de la variación de volumen al mezclar los componentes de forma isotérmica. $\Delta_{mez}H$ se determina fácilmente a T y P constantes en un calorímetro a presión constante.

¿Cómo se puede obtener $\Delta_{mez}G$? $\Delta_{mez}G$ se calcula a partir de medidas de presión de vapor. Se miden las presiones parciales P_A y P_B de los componentes A y B del vapor que se encuentra en equilibrio con la disolución, y se miden las presiones de vapor P_A^* y P_B^* de A puro y B puro a la temperatura de la disolución. El camino isotérmico hipotético de la Figura 9.6 parte de los líquidos A y B puros a T y P y finaliza en la disolución líquida a T y P. Por lo tanto, ΔG para este proceso de seis pasos es igual a $\Delta_{mez}G$. Se utilizan las relaciones termodinámicas para expresar ΔG para cada paso en función de P_A, P_B, P_A^* y P_B^*, obteniendo de esta forma $\Delta_{mez}G$ en función de estas presiones de vapor. Si se supone que los gases A y B son ideales y se desprecian los pequeños cambios de G en los pasos 1 y 6, el resultado es (Prob. 9.62)

$$\Delta_{mez}G = n_A RT \ln (P_A/P_A^*) + n_B RT \ln (P_B/P_B^*)$$

El valor de $\Delta_{mez}S$ se calcula a partir de los valores de $\Delta_{mez}G$ y $\Delta_{mez}H$, utilizando $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\Delta_{mez}S$.

9.4 DETERMINACIÓN DE MAGNITUDES MOLARES PARCIALES

Volúmenes molares parciales. Vamos a ver a continuación un método para obtener volúmenes molares parciales en una disolución de dos componentes que es más exacto que el método de la pendiente de la Figura 9.3 en la Sección 9.2. Sea $n \equiv n_A + n_B$ el número total de moles de la disolución. Se representa $\Delta_{mez}V/n$ [donde $\Delta_{mez}V$ está definido en (9.17)] frente a la fracción molar x_B de B. Se dibuja la recta tangente a la curva en un punto correspondiente a alguna composición concreta x_B' (véase la Figura 9.7). El punto de corte de esta recta tangente con el eje $\Delta_{mez}V/n$ (donde $x_B = 0$ y $x_A = 1$) da $\overline{V}_A - V_{m,A}^*$ a la composición x_B'; la intersección de esta recta tangente con la línea vertical $x_B = 1$ da $\overline{V}_B - V_{m,B}^*$ para la composición x_B'. (La demostración de estas afirmaciones se describe en el Problema 9.26.) Como se conocen los volúmenes molares $V_{m,A}^*$ y $V_{m,B}^*$ de los

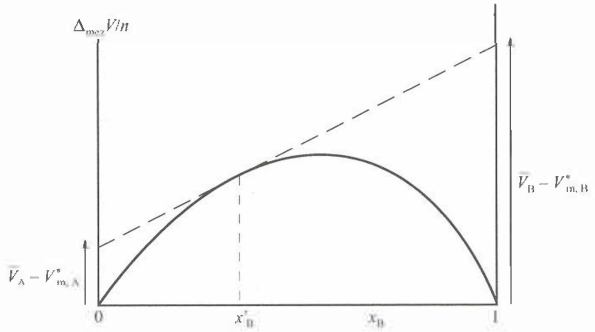


FIGURA 9.7
Método preciso para determinar volúmenes molares parciales en una disolución de dos componentes.

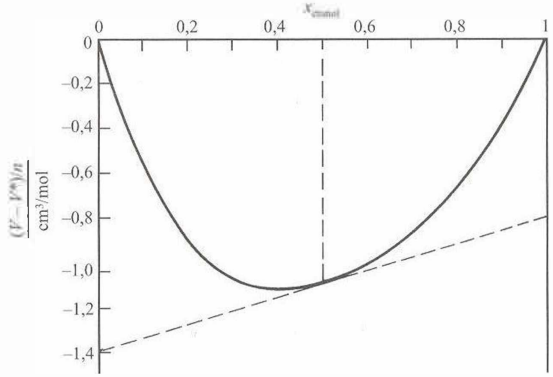


FIGURA 9.8
$\Delta_{mez}V/n$ para disoluciones agua-etanol a 20 °C y 1 atm. La recta tangente se utiliza para calcular los volúmenes molares parciales cuando la fracción molar de etanol es 0,5.

componentes puros, se pueden calcular a continuación los volúmenes molares parciales $\overline{V}_A$ y $\overline{V}_B$ para la composición x'_B.

EJEMPLO 9.5

Método de la ordenada en el origen para $\overline{V}_i$

En la Figura 9.8 se representa $\Delta_{mez}V/n$ frente a $x_{C_2H_5OH}$ para disoluciones de agua-etanol a 20 °C y 1 atm. Utilice esta representación para calcular los volúmenes molares parciales del agua (A) y el etanol (E) en una disolución con $x_E = 0,5$, dado que a 20 °C y 1 atm, V_m es 18,05 cm^3/mol para el agua y 58,4 cm^3/mol para el etanol.

Se dibuja la recta tangente a la curva para $x_E = 0,5$. Su ordenada en $x_E = 0$ se produce a −1,35 cm^3/mol, por lo que $\overline{V}_A - V^*_{m,A} = -1,35$ cm^3/mol y $\overline{V}_A = 18,05$ cm^3/mol − 1,35 cm^3/mol = 16,7 cm^3/mol para $x_E = 0,5$. La recta tangente corta a $x_E = 1$ en −0,8 cm^3/mol, por lo que $\overline{V}_E - V^*_{m,E} =$ = −0,8 cm^3/mol y $\overline{V}_E = 57,6$ cm^3/mol para $x_E = 0,5$.

EJERCICIO. Utilice estos resultados de $\overline{V}_E$ y $\overline{V}_A$ y la ecuación $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$ para calcular el volumen de una mezcla de 0,50 moles de agua y 0,50 moles de etanol a 20 °C y 1 atm. Utilice $V = (V - V^*) + V^*$ y la Figura 9.8 para calcular este volumen y compare los resultados. (*Respuestas*: $37,1_5$ cm^3; $37,1_4$ cm^3.)

EJERCICIO. Utilice la Figura 9.8 para determinar $\overline{V}_E$ y $\overline{V}_A$ de una disolución formada por 3,50 moles de etanol y 1,50 moles de agua a 20 °C y 1 atm. (*Respuestas*: 58,0 cm^3/mol; $16,0_5$ cm^3/mol.)

Dibujando las rectas tangentes correspondientes a diferentes composiciones de la disolución en la Figura 9.8 y utilizando sus ordenadas para calcular los volúmenes molares parciales en esas condiciones, se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 9.9. En esta figura se representan $\overline{V}_E$ y $\overline{V}_A$ frente a la composición de la disolución. Fíjese que cuando $\overline{V}_E$ disminuye, $\overline{V}_A$ aumenta, y viceversa. Veremos en la Sección 10.3 que $d\overline{V}_A$ y $d\overline{V}_B$ deben tener signos opuestos

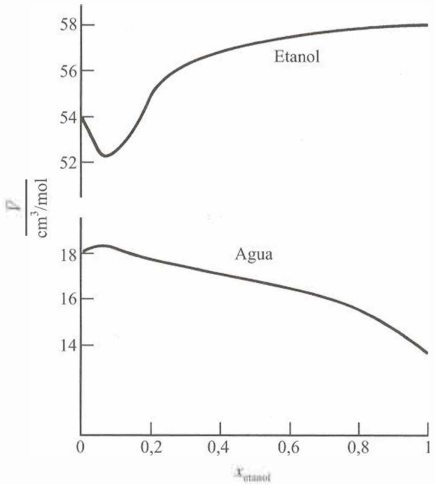


FIGURA 9.9
Volúmenes molares parciales en disoluciones agua-etanol a 20 °C y 1 atm.

en una disolución de dos componentes a T y P constantes. El valor límite de $\overline{V}_E$ cuando $x_E = 1$ es el volumen molar del etanol puro.

Una tercera forma de calcular volúmenes molares parciales es ajustar datos del volumen de la disolución obtenidos con n_A fijo a un polinomio en n_B. Entonces, derivando se puede calcular $\overline{V}_B$ (véase el Problema 9.25).

Entalpías, entropías y energías de Gibbs molares parciales. De forma similar a $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$, la entalpía H de una disolución viene dada por $H = \Sigma_i n_i \overline{H}_i$ [Ec. (9.26)], donde la entalpía molar parcial $\overline{H}_i$ de la sustancia i es $\overline{H}_i \equiv (\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ [Ec. (9.20)]. La entalpía de mezcla para la formación de la disolución a partir de sus componentes puros a T y P constantes es $\Delta_{\text{mez}}H = H - H^* = \Sigma_i n_i(\overline{H}_i - H^*_{\text{m},i})$, que es equivalente a (9.17) para $\Delta_{\text{mez}}V$. Para una disolución de dos componentes:

$$\Delta_{\text{mez}}H = n_A(\overline{H}_A - H^*_{\text{m,A}}) + n_B(\overline{H}_B - H^*_{\text{m,B}}) \tag{9.36}$$

Aunque podemos medir el volumen V de una disolución, no podemos medir su entalpía H, ya que sólo se pueden medir las diferencias de entalpía. Por eso consideramos la entalpía de una disolución relativa a la entalpía de algún sistema de referencia, que podemos tomar como los componentes sin mezclar.

De forma semejante al procedimiento de la Figura 9.8, representamos $\Delta_{\text{mez}}H/n$ frente a x_B y dibujamos la recta tangente para alguna composición x'_B. Las ordenadas de la recta tangente en $x_B = 0$ y $x_B = 1$ proporcionan $\overline{H}_A - H^*_{\text{m,A}}$ y $\overline{H}_B - H^*_{\text{m,B}}$, respectivamente, correspondientes a x'_B. Por consiguiente, determinamos las entalpías molares parciales relativas a las entalpías molares de los componentes puros. La Figura 9.10 muestra las entalpías molares parciales relativas para disoluciones de H_2O—H_2SO_4 a 25 °C y 1 atm.

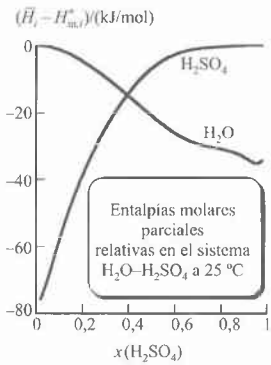


FIGURA 9.10
Entalpías molares parciales relativas para disoluciones H_2O—H_2SO_4 a 25 °C y 1 atm. [Datos tomados de F. J. Zeleznik, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 1157 (1991).]

A partir de datos experimentales de $\Delta_{\text{mez}}S$ y $\Delta_{\text{mez}}G$ se pueden obtener entropías y energías de Gibbs molares parciales relativas, $\overline{S}_i - S^*_{\text{m},i}$ y $\mu_i - \mu_i^*$, siguiendo el mismo procedimiento empleado en el cálculo de $\overline{H}_i - H^*_{\text{m},i}$. Las curvas continuas de la Figura 9.11 muestran $\mu_i - \mu_i^*$ para los componentes de disoluciones acetona-cloroformo a 35 °C y 1 atm. Fíjese que μ_i tiende a $-\infty$ cuando x_i tiende

a 0. Se encuentra que $\overline{S}_i$ tiende a $+\infty$ cuando x_i tiende a 0 [véase la Ecuación (9.28)]. Este comportamiento se explica en la Sección 9.8, donde se comenta el significado de las curvas a trazos de la Figura 9.11.

Calores integrales y diferenciales de disolución. Para una disolución con dos componentes, la magnitud $\Delta_{mez}H/n_B$ se denomina *calor integral de disolución por mol de* B en el disolvente A, y se simboliza por $\Delta H_{int,B}$:

$$\Delta H_{int,B} \equiv \Delta_{mez}H/n_B \tag{9.37}$$

donde $\Delta_{mez}H$ viene dada por (9.36). $\Delta H_{int,B}$ es una propiedad intensiva que depende de T, P y x_B. Físicamente, el valor numérico de $\Delta H_{int,B}$ es igual al calor absorbido por el sistema cuando, a T y P constantes, se añade 1 mol de B puro a la cantidad suficiente de A puro como para formar una disolución de la fracción molar deseada x_B. El límite de $\Delta H_{int,B}$ cuando la fracción molar x_A tiende a 1 es el *calor integral de disolución a dilución infinita* $\Delta H^{\infty}_{int,B}$ *por mol de* B en A. La magnitud $\Delta H^{\infty}_{int,B}$ es igual al calor absorbido por el sistema cuando se disuelve 1 mol de soluto B en una cantidad infinita de disolvente A a T y P constantes. En la Figura 9.12 se representa $\Delta H_{int,H_2SO_4}$ frente a $x_{H_2SO_4}$ para una disolución de H_2SO_4 en agua a 25 °C y 1 atm. Cuando $x_B = 1$, $\Delta H^{\infty}_{int,B} = 0$, ya que $\Delta_{mez}H = 0$ y $n_B \neq 0$ cuando $x_B = 1$.

El calor integral de disolución por mol de B supone la adición de 1 mol de B al disolvente A puro para formar la disolución, un proceso en el cual la fracción molar de B cambia desde cero hasta su valor final x_B. Suponga, por el contrario, que añadimos (a T y P constantes) 1 mol de B a un volumen infinito de disolución cuya fracción molar para B es x_B. La composición de la disolución permanecerá constante durante este proceso. El cambio de entalpía por mol de B añadido cuando B se adiciona a T y P constantes a una disolución de composición constante se denomina *calor diferencial de disolución* de B en A, y se simboliza por $\Delta H_{dif,B}$. La magnitud $\Delta H_{dif,B}$ es una propiedad intensiva que depende de T, P y la composición de la disolución. A partir de las definiciones anteriores, es evidente que a dilución infinita los calores integral y diferencial de disolución se hacen iguales: $\Delta H^{\infty}_{int,B} = \Delta H^{\infty}_{dif,B}$ [véanse las Figuras (9.10) y (9.12) y la Ecuación (9.38)].

En lugar de imaginar una disolución de volumen infinito, podemos imaginar la adición a T y P constantes de una cantidad infinitesimal dn_B de B a una disolución de volumen finito y composición x_B. Si llamamos dH al cambio de entalpía que se produce en este proceso infinitesimal, entonces $\Delta H_{dif,B} = dH/dn_B$ a la composición x_B. Cuando se añaden dn_B moles de B puro a la disolución a T y P constantes, la entalpía de la disolución cambia en $dH_{dis} = \overline{H}_B\, dn_B$ [este resultado se deduce de la definición $\overline{H}_B \equiv (\partial H_{dis}/\partial n_B)_{T,P,n_A}$] y la entalpía de B puro cambia en $dH^*_B = -H^*_{m,B}\, dn_B$ (ya que $H^*_B = n_B H^*_{m,B}$). El cambio total de entalpía en esta adición es $dH = \overline{H}_B\, dn_B - H^*_{m,B}\, dn_B$ y $\Delta H_{dif,B} \equiv dH/dn_B = \overline{H}_B - H^*_{m,B}$. Por lo tanto,

$$\Delta H_{dif,B} = \overline{H}_B - H^*_{m,B} \tag{9.38}$$

El calor diferencial de disolución de B es igual a la entalpía molar parcial de B en la disolución menos la entalpía molar de B puro. Ya hemos visto con anterioridad en esta misma sección la determinación de la entalpía molar parcial relativa $\overline{H}_B - H^*_{m,B}$. En la Figura 9.10 se representan los calores diferenciales de disolución para disoluciones de H_2O—H_2SO_4 a 25 °C; en este caso, tanto el H_2O como el H_2SO_4 se pueden considerar como el disolvente.

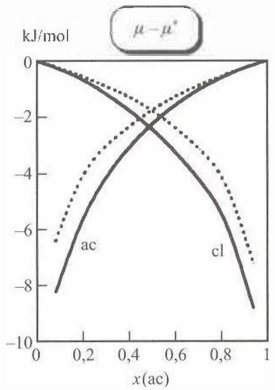


FIGURA 9.11
Energías de Gibbs molares parciales relativas (potenciales químicos) para disoluciones acetona-cloroformo a 35 °C y 1 atm.

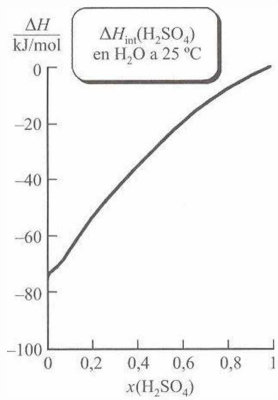


FIGURA 9.12
Calor integral de disolución del H_2SO_4 en agua a 25 °C y 1 atm frente a la fracción molar de H_2SO_4.

Algunos valores de los calores diferenciales de disolución (entalpías molares parciales relativas) de distintos solutos en disolución acuosa a dilución infinita, a 25 °C y 1 bar, son:

Soluto	NaCl	K_2SO_4	LiOH	CH_3COOH	CH_3OH	$CO(NH_2)_2$
$(\overline{H}_B^{\infty} - H_{m,B}^*)$/(kJ/mol)	3,9	23,8	−23,6	−1,5	−7,3	15,1

Si B es sólido a 25 °C, el valor de $H_{m,B}^*$ en esta tabla se refiere a B sólido. La disolución de una cantidad diminuta de NaCl en agua a 25 °C es un proceso endotérmico, mientras que la disolución de una cantidad diminuta de LiOH en agua es un proceso exotérmico.

Las tablas termodinámicas NBS mencionadas en la Sección 5.9 proporcionan la entalpía *aparente* de formación para distintos solutos en disoluciones acuosas a varias concentraciones. Para ver el significado de estas entalpías aparentes, consideremos el H_2SO_4. Las tablas NBS dan el valor $\Delta_f H_{298}^\circ = -813{,}99$ kJ/mol para el $H_2SO_4(l)$ puro y $\Delta_f H_{298}^\circ = -855{,}44$ kJ/mol para el H_2SO_4 disuelto en 2 moles de agua. Esto significa que al mezclar 1 mol de $H_2SO_4(l)$ con 2 moles de $H_2O(l)$ para formar una disolución, el cambio de entalpía es $[-855{,}44 - (-813{,}99)]$ kJ/mol = $= -41{,}45$ kJ/mol a 25 °C y 1 bar. En otras palabras, el calor integral de disolución por mol de H_2SO_4 en la formación de una disolución $H_2O{-}H_2SO_4$ con $x_{H_2SO_4} = \frac{1}{3}$ es $\Delta H_{\text{int},H_2SO_4} = -41{,}45$ kJ/mol a 25 °C y 1 bar. Es bien conocido el carácter exotérmico del proceso de mezcla de agua y ácido sulfúrico.

EJEMPLO 9.6

Calores diferenciales de disolución

Para varias disoluciones acuosas de H_2SO_4 a 25 °C y 1 bar, los calores integrales de disolución por mol de H_2SO_4 frente a la fracción molar de H_2SO_4 son (B ≡ H_2SO_4 y A ≡ H_2O):

$\Delta H_{\text{int},B}$/(kJ/mol)	−15,55	−27,80	−35,90	−41,45	−48,92
x_B	0,6667	0,500	0,400	0,3333	0,250

Calcule los calores diferenciales de disolución (entalpías molares parciales relativas) del H_2O y del H_2SO_4 cuando $x_{H_2SO_4} = 0{,}400$.

Se pueden calcular los calores diferenciales $\overline{H}_A - H_{m,A}^*$ y $\overline{H}_B - H_{m,B}^*$ [Ec. (9.38)] mediante una representación de $\Delta_{\text{mez}}H/n$ frente a x_B (semejante a la Figura 9.8). Los valores de $\Delta H_{\text{int},B}$ dados son $\Delta_{\text{mez}}H/n_B$ [Ec. (9.37)]. Por consiguiente, multiplicamos $\Delta H_{\text{int},B} = \Delta_{\text{mez}}H/n_B$ por $n_B/n = x_B$ para obtener $\Delta_{\text{mez}}H/n$. Resulta (por supuesto, $\Delta_{\text{mez}}H = 0$ para $x_B = 0$ y $x_B = 1$):

$(\Delta_{\text{mez}}H/n)$/(kJ/mol)	0	−10,37	−13,90	−14,36	−13,82	−12,23	0
x_B	1	0,6667	0,500	0,400	0,3333	0,250	0

Representando estos datos (Fig. 9.13) y dibujando la recta tangente en $x_B = 0{,}400$, se encuentra (Prob. 9.27) que la ordenada en $x_B = 0$ es $-13{,}2$ kJ/mol $= \Delta H_{\text{dif},H_2O}$, mientras que la ordenada en $x_B = 1$ es $-16{,}2$ kJ/mol $= \Delta H_{\text{dif},H_2SO_4}$.

EJERCICIO. Demuestre que para una disolución con dos componentes, $\Delta_{\text{mez}}H = n_A\,\Delta H_{\text{dif},A} + n_B\,\Delta H_{\text{dif},B}$. A continuación, verifique que los valores de ΔH_{dif} calculados en este ejemplo satisfacen esta ecuación para una disolución de 0,400 moles de H_2SO_4 y 0,600 moles de H_2O.

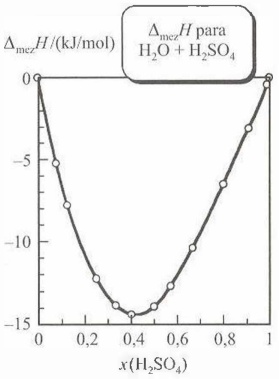


FIGURA 9.13
$\Delta_{\text{mez}}H/n$ para disoluciones $H_2O + H_2SO_4$ a 25 °C y 1 atm.

9.5 DISOLUCIONES IDEALES

La discusión de las Secciones 9.1 a 9.4 se aplica a todas las disoluciones. El resto de este capítulo se ocupa de varios tipos especiales de disoluciones. En esta sección y en la siguiente consideramos las disoluciones ideales.

La imagen molecular de una mezcla de gases ideales es una situación en la que no existen interacciones intermoleculares. En una fase condensada (sólida o líquida), las moléculas están próximas entre sí, y jamás se podría suponer estrictamente que no existen las interacciones intermoleculares. Nuestra imagen molecular de una **disolución ideal** líquida o sólida (llamada también **mezcla ideal**) va a ser *una disolución en la que las moléculas de las distintas especies son tan semejantes unas a otras que las moléculas de uno de los componentes pueden sustituir a las moléculas de otro componente de la disolución sin que se produzca una variación de la estructura espacial de la disolución o de la energía de las interacciones intermoleculares presentes en la disolución.*

Sea una disolución de dos especies B y C. Para evitar que tenga lugar cualquier cambio en la estructura espacial de los líquidos (o sólidos) al mezclar B y C, las moléculas de B deben tener esencialmente el mismo tamaño y la misma forma que las moléculas de C. Para que no haya cambios en la energía de las interacciones intermoleculares durante la mezcla, las energías de interacción intermoleculares deberían ser esencialmente las mismas para los pares de moléculas B-B, B-C y C-C.

El ejemplo más aproximado aparece en las especies isotópicas; por ejemplo, una mezcla de $^{12}CH_3I$ y $^{13}CH_3I$. [Estrictamente, incluso en este caso existirían pequeñas desviaciones respecto al comportamiento ideal. La diferencia en las masas de los isótopos da lugar a una diferencia en la magnitud de las vibraciones moleculares del punto cero (Cap. 21), lo que ocasiona que las distancias de enlace y los momentos dipolares de las dos especies isotópicas sean muy ligeramente distintos. Por ello, los tamaños moleculares y las fuerzas intermoleculares variarán *muy* ligeramente para las especies isotópicas.] Además de las especies isotópicas, existen algunos pares de líquidos para los que cabe esperar interacciones intermoleculares B-B, B-C y C-C bastante similares y volúmenes moleculares de B y C muy parecidos, por lo que casi podrían presentar comportamiento de disolución ideal. Algunos ejemplos son benceno-tolueno, $n\text{-}C_7H_{16}$—$n\text{-}C_8H_{18}$, C_2H_5Cl—C_2H_5Br y $C(CH_3)_4$—$Si(CH_3)_4$.

El modelo de disolución ideal sirve de referencia a la hora de discutir el comportamiento de las disoluciones reales. Las desviaciones del comportamiento

ideal se deben a la diferencia entre las interacciones intermoleculares B-B, B-C y C-C y a las diferencias en forma y tamaño de las moléculas B y C, y esas desviaciones pueden proporcionar información sobre las interacciones intermoleculares presentes en la disolución.

La definición molecular anterior de una disolución ideal no es aceptable en termodinámica, que es una ciencia macroscópica. Para llegar a una definición termodinámica de una disolución ideal, vamos a examinar datos de $\Delta_{mez}G$. Se encuentra que al mezclar a T y P constantes dos líquidos B y C cuyas moléculas son muy semejantes, los datos experimentales de $\Delta_{mez}G$ (derivados de medidas de presión de vapor —Sección 9.3) satisfacen la siguiente ecuación para todas las composiciones de la disolución:

$$\Delta_{mez}G = RT\,(n_B \ln x_B + n_C \ln x_C) \qquad \text{disol. ideal, } T \text{ y } P \text{ constantes} \qquad (9.39)$$

donde n_B, n_C, x_B y x_C son los números de moles y las fracciones molares de B y C en la disolución, y R es la constante de los gases. Por ejemplo, los datos de $\Delta_{mez}G$ para disoluciones de ciclopentano (C_5H_{10}) y ciclohexano (C_6H_{12}) a 25 °C y 1 atm, comparados con los valores de la disolución ideal $\Delta_{mez}G^{id}$ calculados a partir de (9.39), son [M. B. Ewing y K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 395 (1974)]:

$x_{C_6H_{12}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
$(\Delta_{mez}G/n)$(J/mol)	−807	−1242	−1517	−1672	−1722	−1672	−1242
$(\Delta_{mez}G^{id}/n)$/(J/mol)	−806	−1240	−1514	−1668	−1718	−1668	−1240

donde $n \equiv n_C + n_B$. Para una disolución de C_6H_6 y C_6D_6 (donde D $\equiv$ ^{2}H) con $x_{C_6H_6} = 0{,}5$, los valores experimentales de $\Delta_{mez}G$ frente a los de la disolución ideal a varias temperaturas son [G. Jakli et al., *J. Chem. Phys.*, **68**, 3177 (1978)]:

t	10 °C	25 °C	50 °C	80 °C
$(\Delta_{mez}G/n)$/(J/mol)	−1631,2	−1717,7	−1861,8	−2034,7
$(\Delta_{mez}G^{id}/n)$/(J/mol)	−1631,8	−1718,3	−1862,3	−2035,2

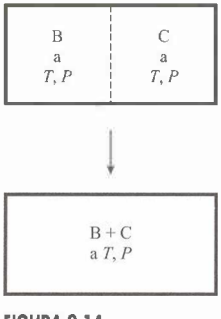


FIGURA 9.14
Proceso de mezcla de dos líquidos a T y P constantes.

Podemos demostrar por qué es muy probable que se cumpla (9.39) en disoluciones ideales. A partir de la definición molecular, es evidente que la formación de una disolución ideal a partir de sus componentes puros a T y P constantes no va acompañada por cambio alguno en la energía o el volumen: $\Delta_{mez}U = 0$ y $\Delta_{mez}V = 0$. Por lo tanto, $\Delta_{mez}H = \Delta_{mez}U + P\,\Delta_{mez}V = 0$.

¿Y qué ocurre con $\Delta_{mez}S$? $\Delta_{mez}S$ es el valor de ΔS para el proceso de la Figura 9.14. Encontramos en la Sección 3.7 que para un proceso en un sistema cerrado, $\Delta S \equiv S_2 - S_1 = k \ln (p_2/p_1)$ [Ec. (3.53)], siendo p_1 y p_2 las probabilidades de los estados inicial y final y k la constante de Boltzmann. El estado inicial presenta todas las moléculas B en la parte izquierda del recipiente y todas las moléculas C en la parte derecha. En el estado final las moléculas B y C se encuentran distribuidas uniformemente en todo el recipiente, sin ningún cambio de T o P. La única diferencia entre los estados inicial y final se encuentra en la distribución espacial de las moléculas. Como las moléculas B y C no tienen diferencias en cuanto a interacciones intermoleculares, tamaños y formas, las moléculas B y C no tienen

ninguna preferencia hacia ninguna localización en particular, por lo que se encontrarán distribuidas de forma aleatoria en el recipiente. Buscamos el cociente de probabilidades p_2/p_1 a partir de la condición de distribución espacial aleatoria en el estado 2, donde cada molécula no tiene ninguna preferencia respecto a qué otras moléculas son sus vecinas.

Podríamos usar la teoría de probabilidades para calcular p_1 y p_2, pero esto no es necesario porque con anterioridad ya nos hemos encontrado con la misma situación de distribución aleatoria de dos especies en un recipiente. Cuando se mezclan dos gases ideales a T y P constantes, existe una distribución aleatoria de moléculas B y C. Tanto para una mezcla de gases ideales como para una disolución ideal, la probabilidad de que una molécula cualquiera se encuentre en la parte izquierda de la mezcla es igual a $V_B^*/(V_B^* + V_C^*) = V_B^*/V$, donde V_B^* y V_C^* son los volúmenes de B y C antes de la mezcla y V es el volumen de la mezcla. Por lo tanto, p_1 y p_2 serán las mismas para una disolución ideal y para una mezcla de gases ideales, y $\Delta_{mez}S$, que es igual a $k \ln (p_2/p_1)$, será la misma para disoluciones ideales y para mezclas de gases ideales.

Para gases ideales, la Ecuación (3.32) proporciona

$$\Delta_{mez}S = -n_B R \ln (V_B^*/V) - n_C R \ln (V_C^*/V)$$

y esta ecuación da $\Delta_{mez}S$ para disoluciones ideales. Como las moléculas de B y C tienen el mismo tamaño y las mismas fuerzas intermoleculares, B y C tienen los mismos volúmenes molares: $V_{m,B}^* = V_{m,C}^*$. Sustituyendo $V_B^* = n_B V_{m,B}^*$, $V_C^* = n_C V_{m,C}^* = n_C V_{m,B}^*$ y $V = V_B^* + V_C^* = (n_B + n_C)V_{m,B}^*$ en la ecuación anterior para $\Delta_{mez}S$ se obtiene para una disolución ideal $\Delta_{mez}S = -n_B R \ln x_B - n_C R \ln x_C$. (Una deducción más rigurosa desde el punto de vista de la mecánica estadística se encuentra en *Rowlinson y Swinton*, pág. 280.)

Sustituyendo los resultados $\Delta_{mez}H = 0$ y $\Delta_{mez}S = -n_B R \ln x_B - n_C R \ln x_C$ en la expresión $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\,\Delta_{mez}S$ se llega a la Ecuación (9.39) de $\Delta_{mez}G$ observada experimentalmente para las disoluciones ideales.

Podría parecer sorprendente que en una ecuación como la (9.39), que se aplica a mezclas ideales *líquidas* y *sólidas*, aparezca la constante R de los *gases*. Sin embargo, R es una constante mucho más fundamental que el sencillo límite de PV/nT para un gas a presión cero. R (en la forma $R/N_A = k$) aparece en la ecuación fundamental (3.52) de la entropía y en otras ecuaciones fundamentales de la mecánica estadística (Cap. 22).

Como se vio en la Sección 9.2, los potenciales químicos μ_i en la disolución constituyen las propiedades termodinámicas fundamentales, por lo que vamos a deducirlos a partir de la expresión de $\Delta_{mez}G$ dada en (9.39). Sabemos que $\Delta_{mez}G = G - G^* = \Sigma_i n_i\mu_i - \Sigma_i n_i\mu_i^*$ [Ec. (9.32)]. Para una disolución ideal, $\Delta_{mez}G = RT \Sigma_i n_i \ln x_i$ [Ec. (9.39)]. Igualando estas dos expresiones para $\Delta_{mez}G$, obtenemos

$$\sum_i n_i\mu_i = \sum_i n_i(\mu_i^* + RT \ln x_i) \tag{9.40}$$

donde se han utilizado las igualdades entre sumatorios de (1.50). La única forma de que se cumpla esta ecuación para cualquier valor de n_i es que se cumpla (una deducción rigurosa se encuentra en el Problema 9.61)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \qquad \text{disolución ideal} \tag{9.41}$$

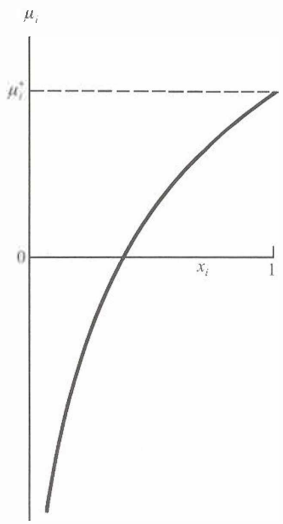


FIGURA 9.15
Representación del potencial químico μ_i de un componente de una disolución ideal frente a x_i a T y P constantes.

donde (como $\Delta_{mez}G$ se define a T y P constantes) $\mu_i^*(T, P)$ es el potencial químico de la sustancia pura i a la temperatura T y presión P de la disolución.

Vamos a adoptar (9.41) como la definición termodinámica de una **disolución ideal**. *Una disolución es ideal si el potencial químico de cada componente de la disolución sigue la Ecuación (9.41) para todas las composiciones de la disolución en un intervalo de T y P.*

De la misma forma que se alcanza la ecuación de estado de los gases ideales $PV = nRT$ en el límite en el que la densidad del gas tiende a cero, la ley (9.41) de la disolución ideal representa el límite en el que los componentes de la disolución se van pareciendo entre sí más y más, sin que, sin embargo, lleguen a ser idénticos.

En la Figura 9.15 se representa μ_i frente a x_i a T y P constantes para una disolución ideal, en la cual $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$. Cuando $x_i \to 0$, $\mu_i \to -\infty$. Conforme x_i aumenta, μ_i aumenta, alcanzando el potencial químico μ_i^* del componente i puro en el límite $x_i = 1$. Recuerde el resultado general según el cual μ_i de una sustancia en una fase debe aumentar cuando aumenta la fracción molar x_i de i a T y P constantes [Ec. (4.90)].

Resumen. Los datos de $\Delta_{mez}G$ (tal como se obtienen a partir de medidas de presión de vapor) y los razonamientos derivados de la mecánica estadística demuestran que en disoluciones donde las moléculas de especies distintas son extremadamente parecidas entre sí en cuanto a forma, tamaño e interacciones intermoleculares, el potencial químico de cada especie viene dado por $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$; tal disolución se denomina disolución ideal.

9.6 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DISOLUCIONES IDEALES

En la última sección empezamos con la definición molecular de una disolución ideal y llegamos a la definición termodinámica (9.41). En esta sección utilizamos los potenciales químicos (9.41) para deducir las propiedades termodinámicas de las disoluciones ideales. Antes de hacerlo, definimos en primer lugar los estados estándar de los componentes de las disoluciones ideales.

Estados estándar. En la Sección 5.1 se definieron los estados estándar para las sustancias puras, mientras que en la Sección 6.1 se definieron para los componentes de una mezcla de gases ideales. Se define el **estado estándar** de cada componente i en una disolución ideal líquida como el líquido i puro a la temperatura T y la presión P de la disolución. En disoluciones sólidas se utilizan los sólidos puros. Tendremos $\mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P)$, donde, como siempre, *el superíndice ° indica el estado estándar y el superíndice * indica la sustancia pura.* Por tanto, la definición (9.41) de disolución ideal es

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \qquad \text{disolución ideal} \qquad \textbf{(9.42)*}$$

$$\mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P) \qquad \text{disolución ideal} \qquad \textbf{(9.43)*}$$

donde μ_i es el potencial químico del componente i que se encuentra presente con fracción molar x_i en una disolución ideal a la temperatura T y la presión P, y μ_i^* es el potencial químico de i puro a la temperatura y presión de la disolución.

Magnitudes de mezcla. Si conocemos las magnitudes de mezcla como $\Delta_{mez}G$, $\Delta_{mez}V$ y $\Delta_{mez}H$, entonces conocemos los valores de G, V, H, etc., de la disolución relativos a los valores de los componentes puros. Todas las magnitudes de mezcla se obtienen directamente de los potenciales químicos (9.42).

Sabemos que $\Delta_{mez}G = G - G^* = \Sigma_i n_i(\mu_i - \mu_i^*)$ [Ecs. (9.32) y (9.22)]. Según la Ecuación (9.42), $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i$. Por consiguiente,

$$\Delta_{mez}G = RT \sum_i n_i \ln x_i \qquad \text{disolución ideal, } T \text{ y } P \text{ constantes} \qquad (9.44)$$

que es la misma que (9.39). Como $0 < x_i < 1$, tendremos $\ln x_i < 0$ y $\Delta_{mez}G < 0$, como debe ocurrir en un proceso irreversible (espontáneo) a T y P constantes.

A partir de (9.34), $\Delta_{mez}V = (\partial \Delta_{mez}G/\partial P)_{T,n_i}$. Pero la expresión (9.44) de $\Delta_{mez}G$ para una disolución ideal no depende de P. Por lo tanto,

$$\Delta_{mez}V = 0 \qquad \text{disolución ideal, } T \text{ y } P \text{ constantes} \qquad (9.45)$$

No existe cambio de volumen al formar una disolución ideal a partir de sus componentes a T y P constantes, como cabía esperar de la definición molecular (Sec. 9.5).

A partir de (9.35), $\Delta_{mez}S = -(\partial \Delta_{mez}G/\partial T)_{P,n_i}$. Calculando $\partial/\partial T$ de (9.44), obtenemos

$$\Delta_{mez}S = -R \sum_i n_i \ln x_i \qquad \text{disolución ideal, } T \text{ y } P \text{ constantes} \qquad (9.46)$$

que es positiva. $\Delta_{mez}S$ es la misma para disoluciones ideales que para gases ideales [Ec. (3.33)].

Partiendo de $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\Delta_{mez}S$, de (9.44) y (9.46), obtenemos

$$\Delta_{mez}H = 0 \qquad \text{disolución ideal, } T \text{ y } P \text{ constantes} \qquad (9.47)$$

No existe calor de mezcla en la formación de una disolución ideal a T y P constantes.

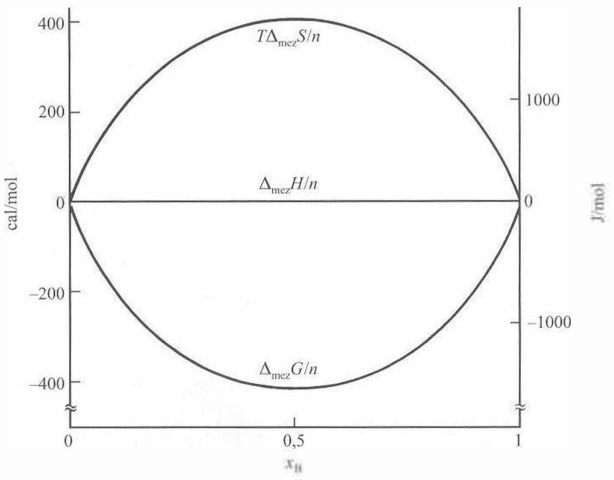


FIGURA 9.16
Magnitudes de mezcla para una disolución ideal de dos componentes en función de la composición a 25 °C.

A partir de $\Delta_{mez}H = \Delta_{mez}U + P\,\Delta_{mez}V$ a T y P constantes y de las Ecuaciones (9.45) y (9.47), tenemos $\Delta_{mez}U = 0$ cuando se forma una disolución ideal a T y P constantes, como cabía esperar a partir de la imagen molecular.

La Figura 9.16 representa $\Delta_{mez}G/n$, $\Delta_{mez}H/n$ y $T\,\Delta_{mez}S/n$ para una disolución ideal de dos componentes frente a la fracción molar de B, x_B, a 25 °C, siendo $n \equiv n_B + n_C$.

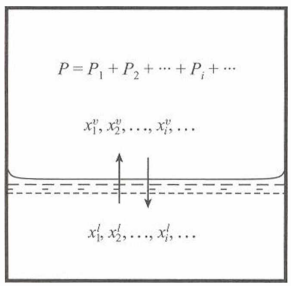


FIGURA 9.17
Una disolución ideal en equilibrio con su vapor (v).

Presión de vapor. Si se reduce la presión aplicada sobre una disolución líquida ideal hasta que la disolución empieza a evaporarse, se obtiene un sistema bifásico con la disolución en equilibrio con su vapor. Como veremos, las fracciones molares en la fase de vapor suelen ser diferentes de las existentes en la fase líquida. Sean x_1^v, x_2^v, ..., x_i^v, ... las fracciones molares en la fase vapor que se encuentra en equilibrio a la temperatura T con una disolución ideal líquida, cuyas fracciones molares son x_1^l, x_2^l, ..., x_i^l, ... (Fig. 9.17). La presión de vapor es P, y es igual a la suma de las presiones parciales de los gases: $P = P_1 + P_2 + \cdots + P_i + \cdots$, siendo $P_i \equiv x_i^v P$ [Ec. (1.23)]. La presión del sistema es igual a la presión de vapor P. Vamos a deducir a continuación la ecuación para la presión de vapor de una disolución ideal.

La condición de equilibrio de fases entre una disolución ideal y su vapor es $\mu_i^l = \mu_i^v$ [Ec. (4.88)] para cada sustancia i, siendo μ_i^l y μ_i^v los potenciales químicos de i en la disolución líquida y en el vapor, respectivamente. Supondremos que el vapor es una mezcla de gases ideales, que es una suposición bastante buena a las presiones bajas y moderadas a las que se suelen estudiar las disoluciones. Para una mezcla de gases ideales, $\mu_i^v = \mu_i^{\circ v} + RT \ln (P_i/P^\circ)$ [Ec. (6.4)], donde $\mu_i^{\circ v}$ es el potencial químico del gas ideal i puro a T y $P^\circ \equiv 1$ bar, y P_i es la presión parcial de i en el vapor en equilibrio con la disolución. Sustituyendo esta expresión de μ_i^v y utilizando $\mu_i^l = \mu_i^{*l} + RT \ln x_i^l$ [Ec. (9.42)] para μ_i^l de la disolución ideal en la condición de equilibrio $\mu_i^l = \mu_i^v$, se obtiene

$$\mu_i^l = \mu_i^v$$

$$\mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln x_i^l = \mu_i^{\circ v}(T) + RT \ln (P_i/P^\circ) \tag{9.48}$$

Sea P_i^* la presión de vapor del líquido i puro a la temperatura T. En el equilibrio entre el líquido puro i y su vapor, sabemos que $\mu_i^{*l}(T, P_i^*) = \mu_i^{*v}(T, P_i^*)$, o bien [Ec. (6.4)]

$$\mu_i^{*l}(T, P_i^*) = \mu_i^{\circ v}(T) + RT \ln (P_i^*/P^\circ) \tag{9.49}$$

Restando (9.49) de (9.48) resulta

$$\mu_i^{*l}(T, P) - \mu_i^{*l}(T, P_i^*) + RT \ln x_i^l = RT \ln (P_i/P_i^*) \tag{9.50}$$

Para los líquidos, μ_i^* (que es igual a $G_{m,i}^*$) varía de forma muy lenta con la presión (Sec. 4.5), por lo que es una aproximación excelente considerar $\mu_i^{*l}(T, P) = \mu_i^{*l}(T, P_i^*)$ (a menos que la presión sea muy elevada). En este caso, la Ecuación (9.50) se simplifica a $RT \ln x_i^l = RT \ln (P_i/P_i^*)$. Si $\ln a = \ln b$, entonces $a = b$. Por consiguiente, $x_i^l = P_i/P_i^*$ y

$$P_i = x_i^l P_i^* \qquad \text{disolución ideal, vapor ideal, } P \text{ no muy alta} \qquad \textbf{(9.51)*}$$

En la **ley de Raoult** (9.51), P_i es la presión parcial de la sustancia i en el vapor en equilibrio con una disolución ideal a la temperatura T, x_i^l es la fracción molar

de i en la disolución ideal, y P_i^* es la presión de vapor del líquido i puro a la misma temperatura T de la disolución. Fíjese que cuando x_i^l tiende a 1 en (9.51), P_i tiende a P_i^*, como debe. Cuando x_i^l aumenta, tanto el potencial químico μ_i^l (Fig. 9.15) como la presión de vapor P_i aumentan. Recuerde que μ_i es una medida de la tendencia de escape de i de una fase. La ley de Raoult puede escribirse en la forma

$$x_i^v P = x_i^l P_i^* \tag{9.52}$$

donde P es la presión de vapor (total) de la disolución ideal.

La presión de vapor P en equilibrio con una disolución ideal es la suma de las presiones parciales. Para una disolución de dos componentes, la ley de Raoult da

$$P = P_B + P_C = x_B^l P_B^* + x_C^l P_C^* = x_B^l P_B^* + (1 - x_B^l) P_C^* \tag{9.53}$$

$$P = (P_B^* - P_C^*) x_B^l + P_C^* \tag{9.54}$$

A una temperatura fija, P_B^* y P_C^* son constantes, y la presión de vapor P de la disolución ideal de dos componentes varía linealmente con x_B^l. Cuando $x_B^l = 0$, tenemos C puro y $P = P_C^*$. Cuando $x_B^l = 1$, la disolución es B puro y $P = P_B^*$. En la Figura 9.18*a* se muestran las presiones parciales P_B y P_C de acuerdo a la ley de Raoult [Ec. (9.51)] y la presión de vapor total P de una disolución ideal en función de la composición a T constante. Una disolución casi ideal, como la formada por benceno y tolueno, muestra una curva de presión de vapor que se ajusta bastante bien a la Figura 9.18*a*. La Figura 9.18*b* muestra x_B^v frente a x_B^l para una disolución ideal de dos componentes en los tres casos: $P_B^* = 3P_C^*$, $P_B^* = P_C^*$ y $P_B^* = P_C^*/3$. Fíjese que el vapor es más rico que el líquido en el componente más volátil. Por ejemplo, si $P_B^* > P_C^*$, entonces $x_B^v > x_B^l$. Las curvas se han calculado a partir de las Ecuaciones (9.52) y (9.54) (véase el Problema 9.39).

> Al deducir la ley de Raoult, hemos despreciado el efecto de las variaciones de presión en G_m^* de los componentes líquidos y hemos supuesto que los gases son ideales. A las presiones comprendidas entre 0 y 1 atm, a las cuales se suelen estudiar las disoluciones, el efecto de las variaciones de presión en G_m^* de los líquidos es despreciable; el efecto de la no idealidad del vapor, aunque es pequeño, *no* suele ser despreciable y debería tenerse en cuenta en trabajos precisos [véanse la Sección 10.11; V. Fried, *J. Chem. Educ.*, **45**, 720 (1968), y *McGlashan*, sec. 16.7].

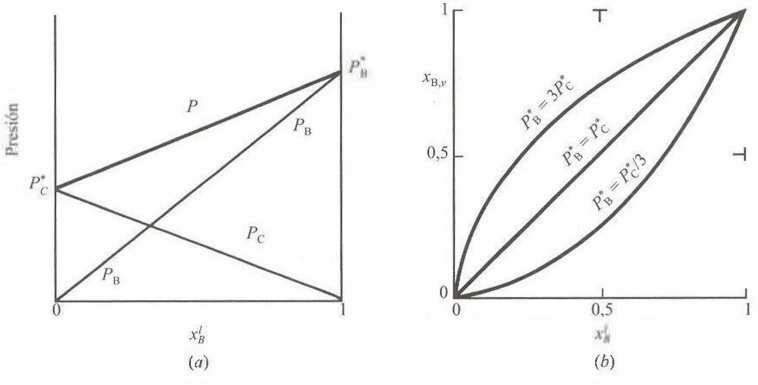


FIGURA 9.18
(*a*) Presiones parciales P_B y P_C y presión (total) del vapor $P = P_B + P_C$ en equilibrio con una disolución ideal en función de la composición a T constante. (*b*) Fracción molar de B en la fase vapor frente a x_B^l para una disolución ideal de B + C, representada para tres casos distintos del cociente P_B^*/P_C^* de las presiones de vapor de los componentes puros.

EJEMPLO 9.7

Ley de Raoult

La presión de vapor del benceno es 74,7 torr a 20 °C, mientras que la presión de vapor del tolueno es 22,3 torr a 20 °C. Cierta disolución de benceno y tolueno a 20 °C tiene una presión de vapor de 46,0 torr. Calcule la fracción molar de benceno en esta disolución y en el vapor que se encuentra en equilibrio con ella.

Las moléculas de benceno (*b*) y de tolueno (*t*) son muy parecidas entre sí, por lo que es una buena aproximación suponer que la disolución es ideal y utilizar la ley de Raoult (9.51). La presión de vapor de la disolución es

$$46{,}0 \text{ torr} = P_b + P_t = x_b^l P_b^* + x_t^l P_t^* = x_b^l(74{,}7 \text{ torr}) + (1 - x_b^l)(22{,}3 \text{ torr})$$

Despejando se obtiene $x_b^l = 0{,}452$. La presión parcial del benceno en el vapor es $P_b = x_b^l P_B^* = 0{,}452\ (74{,}7 \text{ torr}) = 33{,}8$ torr. La fracción molar del benceno en la fase de vapor es $x_b^v = P_b/P = 33{,}8/46{,}0 = 0{,}735$ [Ec. (1.23)].

EJERCICIO. Una disolución a 20 °C está compuesta por 1,50 moles de benceno y 3,50 moles de tolueno. Calcule la presión y la fracción molar de benceno en el vapor en equilibrio con esta disolución. En este ejercicio y en el siguiente, utilice los datos del ejemplo anterior. (*Respuesta*: 38,0 torr; 0,589.)

EJERCICIO. El vapor en equilibrio con cierta disolución de benceno y tolueno a 20 °C tiene una fracción molar en benceno de 0,300. Calcule la fracción molar del benceno en la disolución líquida y la presión de vapor de la disolución. (*Respuesta*: 0,113; 28,2 torr.)

Para una disolución con dos componentes, los problemas de presiones de vapor involucran cuatro fracciones molares y cinco presiones. Dos de las cuatro fracciones molares x_B^l, x_C^l, x_B^v y x_C^v se pueden eliminar utilizando $x_B^l + x_C^l = 1$ y $x_B^v + x_C^v = 1$. Las cinco presiones de vapor son las presiones de vapor P_B^* y P_C^* de los líquidos puros, la presión de vapor P de la disolución y las presiones parciales P_B y P_C en el vapor en equilibrio con la disolución. Las presiones cumplen las relaciones $P_B \equiv x_B^v P$ y $P_C \equiv x_C^v P$ (de donde se deduce que $P_B + P_C = P$), y si la disolución es ideal, las ecuaciones de la ley de Raoult $P_B = x_B^l P_B^*$ y $P_C = x_C^l P_C^*$. Tenemos por lo tanto siete incógnitas (las cinco presiones desconocidas y las dos fracciones molares independientes desconocidas) y cuatro ecuaciones independientes. Para resolver el problema, necesitamos entonces tres datos; por ejemplo, los valores de P_B^*, P_C^* y x_B^l (o P o x_B^v).

Propiedades molares parciales. Es fácil deducir las expresiones para las propiedades molares parciales de una disolución ideal a partir de los potenciales químicos $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$, utilizando $\overline{S}_i = -(\partial\mu_i/\partial T)_{P,n_j}$, $\overline{V}_i = (\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_j}$ y $\overline{H}_i = \mu_i + T\overline{S}_i$ [Ecs. (9.30), (9.31) y (9.28)]. Se encuentra (Prob. 9.43)

$$\overline{S}_i = S_{m,i}^* - R \ln x_i, \qquad \overline{V}_i = V_{m,i}^*, \qquad \overline{H}_i = H_{m,i}^* \qquad \text{disolución ideal} \quad (9.55)$$

Estos resultados son coherentes con $\Delta_{mez}V = 0$, $\Delta_{mez}H = 0$ y $\Delta_{mez}S \neq 0$.

Mezclas de gases ideales. En esta sección hemos razonado en términos de disoluciones ideales líquidas y sólidas. Sin embargo, es evidente que una mezcla de gases ideales satisface la definición molecular de disolución ideal, ya que mezclar gases ideales no provoca ningún cambio energético ni estructural. Más aún, se puede demostrar (Prob. 9.44) que los potenciales químicos en una mezcla de gases ideales pueden expresarse en la forma (9.41), que define una disolución ideal. Una mezcla de gases ideales es una disolución ideal.

9.7 DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES

Una disolución ideal aparece en el límite donde las moléculas de las diferentes especies son muy parecidas entre sí. Un tipo de límite distinto es aquel donde la fracción molar del disolvente se aproxima a la unidad, por lo que todos los solutos se encuentran presentes en concentraciones muy bajas. Esta disolución se denomina **disolución diluida ideal** (o **idealmente diluida**). *En una disolución diluida ideal, las moléculas de soluto prácticamente sólo interaccionan con moléculas de disolvente*, dada la elevadísima dilución de los solutos.

Consideremos una disolución muy diluida de no electrólitos. (En disoluciones de electrólitos, las intensas fuerzas entre iones dan lugar a interacciones soluto-soluto considerables, incluso para diluciones muy altas; por eso el modelo de disolución diluida ideal no es útil para las disoluciones de electrólitos. Además, cada electrólito da lugar a dos o más iones en la disolución, por lo que el potencial químico μ_i de un soluto electrolítico tiene una forma diferente a la del μ_i de un no electrólito, incluso en el límite de dilución infinita. Las disoluciones de electrólitos se estudian en el Capítulo 10.) Utilizaremos la letra A para referirnos al disolvente e i para indicar cualquiera de los solutos. La condición de dilución elevada implica que la fracción molar x_A del disolvente es muy cercana a 1. En estas disoluciones muy diluidas, las moléculas de soluto están rodeadas normalmente sólo por moléculas de disolvente, por lo que todas las moléculas de soluto se encuentran rodeadas esencialmente por un ambiente uniforme (véase la Figura 9.19).

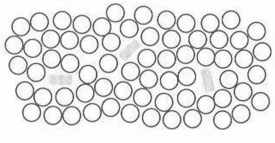


FIGURA 9.19
En una disolución diluida ideal, las moléculas de soluto (sombreadas) sólo interaccionan con moléculas de disolvente.

Para llegar a una definición termodinámica de una disolución diluida ideal se utilizan datos de presión de vapor correspondientes a disoluciones muy diluidas de no electrólitos, y se busca una ecuación para $\Delta_{dil}G$, la variación de la energía de Gibbs que se produce cuando se diluye una disolución diluida ideal por adición de una cierta cantidad del disolvente A. A continuación, se obtienen los potenciales químicos μ_i y μ_A en la disolución diluida ideal a partir de la expresión de $\Delta_{dil}G$, en la misma forma en que se obtuvieron los potenciales químicos (9.41) de una disolución ideal a partir de la Ecuación (9.39) para $\Delta_{mez}G$. En el Problema 9.46 se dan los detalles de la deducción de μ_i y μ_A a partir de $\Delta_{dil}G$. Se encuentra

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T, P) \qquad \text{soluto en disolución diluida ideal} \qquad (9.56)$$

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \qquad \text{disolvente en disolución diluida ideal} \qquad (9.57)$$

donde R es la constante de los gases; $f_i(T, P)$ es una función de T y P; $\mu_A^*(T, P) \equiv G_{m,A}^*(T, P)$ es el potencial químico del disolvente líquido puro A a la T y P de la disolución, y x_i y x_A son las fracciones molares del soluto i y el disolvente A en la disolución. Las deducciones mecano-estadísticas de (9.56) y (9.57) se dan en E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford, 1952, sec. 5.04; A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim.*, **60**, 76 (1941). Las leyes de la termodinámica son generales, y no pueden

proporcionarnos la forma explícita de las ecuaciones de estado o los potenciales químicos de sistemas concretos. Esa información debe obtenerse a partir de razonamientos moleculares (mecano-estadísticos) o de datos experimentales (como el empleo de $PV = nRT$ para gases a densidades bajas).

Vamos a adoptar la siguiente definición termodinámica: *Una disolución* **diluida ideal** *es aquella en la que los potenciales químicos del soluto y del disolvente vienen dados por (9.56) y (9.57) en un intervalo de composiciones con x_A próximo a 1 y en un intervalo de T y P.*

Conforme una disolución real se va haciendo más y más diluida, los potenciales químicos se van aproximando cada vez más a (9.56) y (9.57). El grado de dilución al que hace falta llegar para poder considerar la disolución como diluida ideal depende de la exactitud con que se quieran representar las propiedades termodinámicas de la disolución. Una regla aproximada para disoluciones de no electrólitos es que $z_i\, x_i$ sea menor que 0,1, siendo z_i el promedio de vecinos más próximos para el soluto i. Para solutos de forma aproximadamente esférica y moléculas de disolvente de tamaño semejante, z_i es aproximadamente 10. Para solutos con moléculas grandes (polímeros, por ejemplo), z_i puede ser mucho mayor. Una disolución de polímero pasa a ser diluida ideal a fracciones molares mucho menores que las disoluciones no poliméricas, ya que se requieren diluciones mucho mayores para asegurar que una molécula del soluto polimérico esté, con probabilidad alta, rodeada sólo por moléculas de disolvente.

Las disoluciones ideales y las disoluciones diluidas ideales son diferentes, y no deben confundirse entre sí. Lamentablemente, la gente utiliza a veces el término «disolución ideal» cuando en realidad se están refiriendo a una disolución diluida ideal.

En las condiciones de dilución elevada en las que se aplica (9.56), la fracción molar x_i es, muy aproximadamente, proporcional a la concentración molar c_i y a la molalidad m_i (Prob. 9.8). Por eso se puede escribir (9.56) como $\mu_i = RT \ln c_i + + h_i(T, P)$ o como $\mu_i = RT \ln m_i + k_i(T, P)$, donde h_i y k_i son funciones relacionadas con f_i. Por tanto, se pueden utilizar molalidades o concentraciones molares en lugar de fracciones molares al considerar los solutos de las disoluciones diluidas ideales.

Resumen. Los datos de $\Delta_{\text{dil}}G$ (obtenidos de medidas de presión de vapor) y los argumentos mecano-estadísticos demuestran que en el límite de dilución elevada para una disolución (x_A próximo a 1), los potenciales químicos de los solutos vienen dados por $\mu_i = f_i(T, P) + RT \ln x_i$, mientras que el potencial químico del disolvente es $\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$. Esta es una disolución diluida ideal.

9.8 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES

Antes de deducir las propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas ideales a partir de los potenciales químicos (9.56) y (9.57), definimos los estados estándar de los componentes de las disoluciones diluidas ideales.

Estados estándar. El **estado estándar del disolvente** A en una disolución diluida ideal se define como A puro a la temperatura T y la presión P de la disolución. Por consiguiente, el potencial químico del disolvente en su estado estándar es $\mu_A^\circ \equiv \mu_A^*(T, P)$, y se puede escribir (9.57) como $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$ para el disolvente.

Consideremos ahora los solutos. A partir de (9.56), sabemos que $\mu_i = f_i(T, P) + + RT \ln x_i$. Se define el estado estándar del soluto i de forma que el potencial químico de su estado estándar μ_i° sea igual a $f_i(T, P)$; $\mu_i^\circ \equiv f_i(T, P)$. Esta definición de μ_i° conduce a

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \qquad \text{soluto en disolución diluida ideal} \qquad (9.58)$$

¿Qué elección del estado estándar del soluto viene implícita al considerar que μ_i° es igual a $f_i(T, P)$? Cuando x_i se hace igual a 1 en (9.58), el término del logaritmo se anula y la ecuación indica que μ_i (cuando $x_i = 1$) es igual a μ_i°. Podría pensarse entonces que el estado estándar del soluto i es la sustancia i pura a la temperatura y presión de la disolución. Esta suposición es *incorrecta*. La relación (9.58) de la disolución diluida ideal *sólo* es válida en condiciones de dilución elevada (cuando x_i es mucho menor que 1), por lo que no está permitido utilizar el límite de esta relación cuando x_i tiende a 1.

Sin embargo, podría imaginarse un caso *hipotético* en el cual la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ fuera válida para todos los valores de x_i. En este caso hipotético, μ_i se haría igual a μ_i° en el límite $x_i \rightarrow 1$. La elección del estado estándar del soluto utiliza esta situación hipotética. Se define el **estado estándar del soluto** i en una disolución diluida ideal como el estado ficticio que aparece a la temperatura y presión de la disolución si se supone que la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + + RT \ln x_i$ es válida para todos los valores de x_i y haciendo $x_i = 1$. Este estado ficticio es una extrapolación de las propiedades del soluto i en la disolución muy diluida al límite $x_i \rightarrow 1$.

La línea continua de la Figura 9.20 representa μ_i frente a $\ln x_i$ a T y P constantes para una disolución típica de no electrólito. A diluciones elevadas ($x_i < 0{,}01$ y $\ln x_i < -4$), la disolución es esencialmente diluida ideal y μ_i varía de forma prácticamente lineal con $\ln x_i$ de acuerdo a la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$. Cuando $\ln x_i$ aumenta por encima de -4, la disolución empieza a desviarse más y más del comportamiento diluido ideal. La línea discontinua muestra el caso hipotético en el que se mantiene el comportamiento diluido ideal cuando $x_i \rightarrow 1$ y $\ln x_i \rightarrow 0$. La ecuación de la línea discontinua es $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$. Para la línea discontinua, μ_i se hace igual a μ_i° cuando x_i llega a 1. Así, se puede calcular μ_i° extrapolando el comportamiento a dilución elevada de la disolución hasta $x_i = 1$. Un ejemplo real de este esquema se incluye en la discusión de la Figura 9.21.

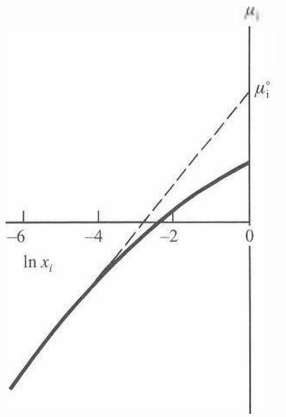


FIGURA 9.20
Representación del potencial químico μ_i frente a $\ln x_i$ para una disolución típica de un soluto no electrólito. La línea discontinua extrapola el comportamiento diluido ideal hasta el límite $x_i \rightarrow 1$.

Como las propiedades de i de la disolución diluida dependen fuertemente del disolvente (que constituye el entorno de las moléculas de i), el estado estándar ficticio del soluto i depende de cuál sea el disolvente. Las propiedades del estado estándar dependen también de T y P, y μ_i° es una función de T y P, pero no de las fracciones molares: $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T, P)$. Podríamos escribir $\mu_i^\circ = \mu_i^{\circ,A}(T, P)$ para indicar que el estado estándar del soluto depende del disolvente, pero no lo haremos, a menos que estemos estudiando disoluciones de i en dos disolventes distintos.

El estado estándar ficticio del soluto i es un estado en que la sustancia i es pura, pero en el cual, por algún medio mágico, cada molécula i experimenta las mismas fuerzas intermoleculares que siente en la disolución diluida ideal, donde se encuentra rodeada por moléculas del disolvente.

En resumen, los potenciales químicos de los solutos μ_i y el potencial químico del disolvente μ_A en una disolución diluida ideal son

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \qquad \text{para } i \neq \text{A}, \qquad \text{disolución diluida ideal} \qquad \textbf{(9.59)*}$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A, \qquad \mu_A^\circ \equiv \mu_A^*(T, P) \qquad \text{disolución diluida ideal} \qquad \textbf{(9.60)*}$$

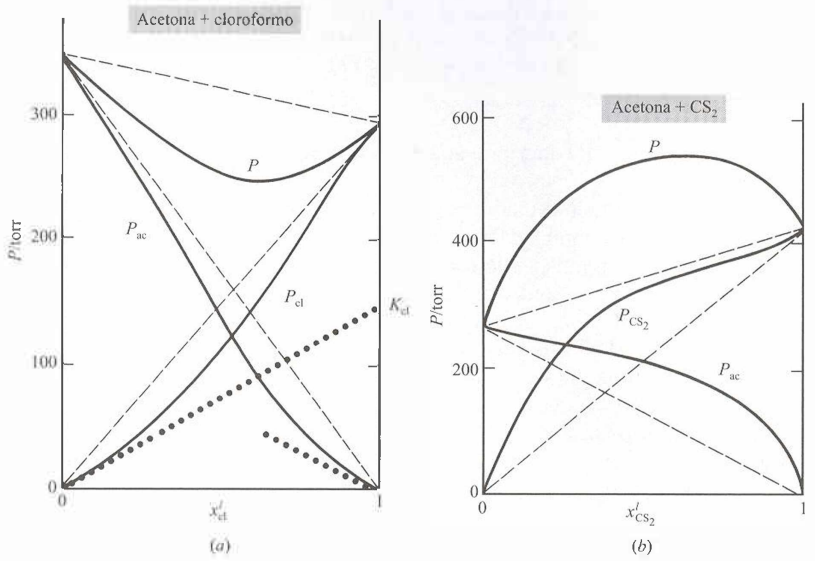


FIGURA 9.21
Presiones parciales y total del vapor para (*a*) disoluciones acetona-cloroformo a 35 °C; (*b*) disoluciones acetona-CS_2 a 29 °C.

siempre que x_A esté próximo a 1. El estado estándar del disolvente es el líquido A puro a la temperatura y presión T y P de la disolución. El estado estándar del soluto i es el estado ficticio a T y P que se obtiene al tomar el límite $x_i \rightarrow 1$ al mismo tiempo que se supone que (9.59) es válido para todas las concentraciones.

Aunque (9.59) y (9.60) tienen la misma forma que las expresiones (9.42) y (9.43) de una disolución ideal, las disoluciones diluidas ideales y las disoluciones ideales no son lo mismo. Las ecuaciones (9.59) y (9.60) sólo son válidas en condiciones de dilución elevada, mientras que (9.42) se cumple para todas las composiciones de la disolución. Más aún, el estado estándar de cada componente en una disolución ideal es el estado real del componente puro a la T y P de la disolución, mientras que el estado estándar de cada soluto en una disolución diluida ideal es ficticio.

Algunos investigadores escogen que el estado estándar de los componentes de una disolución corresponda a una presión de 1 bar, en lugar de considerar la presión de la disolución, como hemos hecho aquí. Como μ de los sólidos y los líquidos no es sensible a los cambios de presión, esta diferencia en la elección de los estados estándar tiene poca importancia, a menos que haya involucradas presiones muy elevadas.

Presión de vapor. Sea P_i la presión parcial del soluto i en el vapor en equilibrio con una disolución diluida ideal a la temperatura T y la presión P, siendo P igual a la presión (total) del vapor en equilibrio con la disolución. El potencial químico μ_i^l de i en la disolución viene dado por (9.59). Supondremos que el vapor es una mezcla de gases ideales, por lo que el potencial químico de i en el vapor (v) es $\mu_i^v = \mu_i^{\circ v}(T) + RT \ln (P_i/P^\circ)$ [Ec. (6.4)]. Igualando μ_i de la disolución a μ_i^v, queda

$$\begin{aligned} \mu_i^l &= \mu_i^v \\ \mu_i^{\circ l} + RT \ln x_i^l &= \mu_i^{\circ v} + RT \ln (P_i/P^\circ) \\ (\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT &= \ln (P_i/x_i^l P^\circ) \\ P_i/x_i^l P^\circ &= \exp[(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT] \end{aligned} \tag{9.61}$$

donde $\exp z \equiv e^z$. Como $\mu_i^{\circ l}$ depende de T y P y $\mu_i^{\circ v}$ depende de T, el lado derecho de (9.61) es función de T y P. Definiendo K_i como

$$K_i(T, P) \equiv P^\circ \exp[(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT] \qquad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \qquad (9.62)$$

la Ecuación (9.61) pasa a ser

$$P_i = K_i x_i^l \qquad \text{soluto en disolución diluida ideal, vapor ideal} \qquad \mathbf{(9.63)}*$$

La **ley de Henry** (9.63) establece que la presión parcial en el vapor del soluto i de una disolución diluida ideal es proporcional a la fracción molar de i en la disolución.

La **constante K_i de la ley de Henry** es invariable respecto a las modificaciones de composición de la disolución en el intervalo en el cual la disolución es diluida ideal. K_i tiene dimensiones de presión. Como el potencial químico $\mu_i^{\circ l}$ del estado estándar del soluto i en la disolución depende de la naturaleza del disolvente (además de la del soluto), K_i es diferente para un mismo soluto en distintos disolventes.

La dependencia de K_i con la presión es consecuencia de la dependencia de $\mu_i^{\circ l}$ con la presión. Como se ha indicado anteriormente, los potenciales químicos de las fases condensadas varían muy lentamente con la presión. Por ello, K_i depende sólo débilmente de la presión, y esta dependencia puede despreciarse, excepto a presiones bastante elevadas. Así pues, consideraremos que K_i sólo depende de T. Esta aproximación es equivalente a la utilizada previamente al deducir la ley de Raoult (9.51).

La ley de Henry (9.63) es semejante a la ley de Raoult (9.51). En ambas leyes, la presión parcial de las especies en la fase de vapor es proporcional a su fracción molar en la disolución. Sin embargo, la constante de proporcionalidad en la ley de Henry no es igual a la presión de vapor del componente puro, como ocurre en la ley de Raoult. Esto se debe a que las moléculas del soluto i en la disolución diluida ideal se encuentran en un entorno distinto al que tendrían en la sustancia i pura. Por el contrario, en una disolución ideal, el entorno que rodea a una molécula es similar al que existe en la sustancia pura.

¿Y qué pasa con la presión de vapor del disolvente? La Ecuación (9.60) del potencial químico μ_A del disolvente en una disolución diluida ideal es la misma que las Ecuaciones (9.42) y (9.43) para el potencial químico de un componente en una disolución ideal. Por tanto, la misma deducción que condujo a la ley de Raoult (9.51) para la presión parcial en el vapor de uno de los componentes de una disolución ideal proporciona la presión parcial del disolvente en el vapor en una disolución diluida ideal:

$$P_A = x_A^l P_A^* \qquad \text{disolvente en una disolución diluida ideal, vapor ideal} \qquad \mathbf{(9.64)}*$$

Por supuesto, (9.64) y (9.63) se cumplen sólo en el intervalo de concentraciones correspondiente a una dilución elevada.

En una disolución diluida ideal, el disolvente obedece la ley de Raoult y el soluto obedece la ley de Henry.

En condiciones de dilución suficientemente elevada, todas las disoluciones de no electrólitos pasan a ser diluidas ideales. Para disoluciones menos diluidas, las disoluciones ya no se comportan como diluidas ideales y muestran desviaciones

respecto a las leyes de Raoult y Henry. En la Figura 9.21 se representan dos sistemas con desviaciones importantes.

Las curvas continuas de la Figura 9.21*a* muestran las presiones parciales y la presión total observadas para la fase vapor en equilibrio con una disolución de acetona (ac) y cloroformo (cl) a 35 °C. Las tres líneas discontinuas superiores muestran las presiones parciales y la presión total que corresponderían al vapor de una disolución ideal, donde ambas especies seguirían la ley de Raoult (Fig. 9.18*a*). En el límite $x_{cl}^l \to 1$, la disolución pasa a ser diluida ideal, actuando el cloroformo como disolvente y la acetona como soluto. Cuando $x_{cl}^l \to 0$, la disolución pasa a ser diluida ideal, con la acetona como disolvente y el cloroformo como soluto. Por tanto, cerca de $x_{cl}^l = 1$, la presión parcial que se observa para el cloroformo se aproxima considerablemente a la línea de la ley de Raoult, mientras que cerca de $x_{cl}^l = 0$, la presión parcial observada para la acetona se aproxima considerablemente a la recta de la ley de Raoult. Cerca de $x_{cl}^l = 1$, la presión parcial del soluto acetona varía casi linealmente con la fracción molar (ley de Henry). Cerca de $x_{cl}^l = 0$, la presión parcial del soluto cloroformo varía con la fracción molar de forma casi lineal.

Las dos líneas inferiores de puntos representan las rectas de la ley de Henry extrapoladas a partir de las pendientes límite observadas para P_{cl} cerca de $x_{cl}^l = 0$ y para P_{ac} cerca de $x_{cl}^l = 1$. La línea de puntos que parte del origen es la línea de la ley de Henry del cloroformo como soluto, y se ha dibujado tangente a la curva de P_{cl} en $x_{cl}^l = 0$. Esta línea punteada representa $P_{cl}^{dil\text{-}id}$ frente a x_{cl}^l, siendo $P_{cl}^{dil\text{-}id}$ la presión parcial que tendría el cloroformo en el vapor si la disolución fuera diluida ideal. La ecuación de esta línea punteada viene dada por (9.63) como $P_{cl}^{dil\text{-}id} = K_{cl}x_{cl}^l$, con lo cual cuando $x_{cl}^l = 1$ tenemos $P_{cl}^{dil\text{-}id} = K_{cl}$. Por consiguiente, la intersección de la línea de la ley de Henry del cloroformo con la línea vertical de la derecha correspondiente a $x_{cl}^l = 1$ es igual a K_{cl}, la constante de la ley de Henry para el soluto cloroformo en el disolvente acetona. A partir de la figura, $K_{cl} = 145$ torr. La constante K_{cl} de la ley de Henry para el cloroformo en el disolvente acetona es igual a la presión de vapor que tendría el cloroformo puro si el comportamiento de disolución diluida ideal se mantuviera cuando $x_{cl}^l \to 1$. La presión de vapor real del cloroformo puro a 35 °C es de 293 torr (la intersección de las curvas de P y P_{cl} con $x_{cl}^l = 1$ en la Figura 9.21*a*). De forma semejante, la intersección de la recta de la ley de Henry de la acetona con $x_{cl}^l = 0$ da K_{ac}.

Una vez conocido K_{cl}, podemos utilizar $K_i \equiv P^\circ \exp[(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT]$ [Ec. (9.62)] para determinar $\mu_i^{\circ l}$ del soluto cloroformo relativo a $\mu_i^{\circ v}$ del cloroformo vapor. Como $K_{cl} = 145$ torr y $P^\circ \equiv 1$ bar ≈ 750 torr, se obtiene (Prob. 9.51) $\mu_{cl}^{\circ l} - \mu_{cl}^{\circ v} = -4{,}21$ kJ/mol para el cloroformo en acetona a 35 °C. Si se conoce el valor convencional de $\mu_{cl}^{\circ v}$ (Sec. 5.8), entonces se puede determinar automáticamente el valor convencional de μ_{cl}° en la disolución.

Para todas las composiciones, las presiones parciales y total del vapor en la Figura 9.21*a* están por debajo de los valores predichos por la ley de Raoult. Se dice que la disolución muestra *desviaciones negativas* de la ley de Raoult. El sistema acetona-CS_2 de la Figura 9.21*b* muestra *desviaciones positivas* de la ley de Raoult a todas las composiciones. En algunos sistemas, un componente muestra una desviación positiva, mientras que el segundo presenta una desviación negativa a la misma composición [M. L. McGlashan, *J. Chem. Educ.*, **40**, 516 (1963)].

Solubilidad de gases en líquidos. Para los gases que son escasamente solubles en un líquido dado, la concentración del gas disuelto suele ser lo suficientemente baja

como para que la disolución sea aproximadamente diluida ideal, y se cumpla bien la ley de Henry (9.63). Por tanto,

$$x_i^l = K_i^{-1} P_i \qquad P \text{ no muy alta} \tag{9.65}$$

donde x_i^l es la fracción molar del gas disuelto en la disolución a una cierta temperatura y P_i es la presión parcial del gas i en contacto con la disolución. La solubilidad del gas (medida como x_i^l) es proporcional a P_i sobre la disolución, siempre que la disolución sea diluida ideal. La Figura 9.22 representa la fracción molar x_i^l del N_2 (y el H_2) disueltos en agua a 50 °C frente a la presión parcial del N_2 (o el H_2) sobre la disolución. Hasta 100 atm, la representación del N_2 obedece la ley de Henry $x_i^l = K_i^{-1} P_i$ y es prácticamente lineal. Por encima de 100 atm, la representación del N_2 muestra desviaciones crecientes respecto a la recta de la ley de Henry (la línea discontinua) como consecuencia de la dependencia de K_i con la presión y de las desviaciones del gas respecto al comportamiento ideal. El H_2 sigue la ley de Henry hasta 200 atm.

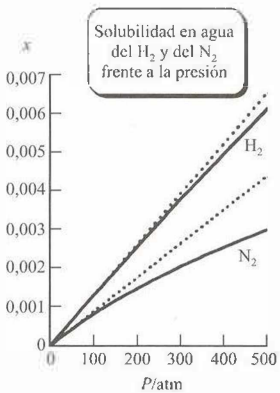


FIGURA 9.22
Solubilidades (expresadas como fracciones molares) del H_2 y del N_2 en agua a 50 °C en función de la presión parcial del gas. Las líneas discontinuas son las rectas de la ley de Henry.

Para las concentraciones bajas de soluto en las que se cumple la ley de Henry, la molalidad m_i y la concentración molar c_i del soluto son esencialmente proporcionales a su fracción molar x_i (Prob. 9.8). Por eso se pueden utilizar las molalidades o las concentraciones molares en lugar de las fracciones molares en la ley de Henry: $P_i = K_{i,m} m_i$ o $P_i = K_{i,c} c_i$, donde $K_{i,m}$ y $K_{i,c}$ son constantes relacionadas con la K_i de (9.65).

Algunos valores de K_i para gases disueltos en agua y en benceno a 25 °C son:

i	H_2	N_2	O_2	CO	Ar	CH_4	C_2H_6
K_{i,H_2O}/kbar	71,7	86,4	44,1	58,8	40,3	40,4	30,3
K_{i,C_6H_6}/kbar	3,93	2,27	1,24	1,52	1,15	0,49	0,068

A partir de (9.65), cuanto mayor sea el valor de K_i, menor será la solubilidad del gas. Fíjese que la solubilidad de estos gases es mucho mayor en benceno que en agua.

La solubilidad de la mayoría de los gases (y líquidos) no polares en agua pasa por un mínimo cuando T aumenta. En la Figura 9.23 se representa K_i a 1 bar para varios gases en agua frente a T. Los máximos de K_i corresponden a mínimos de solubilidad, ya que la solubilidad es proporcional a K_i^{-1}. También se ha representado K_i^{-1} para el O_2 y el N_2 en agua frente a T. Las solubilidades aumentan de forma muy acusada conforme nos aproximamos a la temperatura crítica del agua, 374 °C.

La ley de Henry no puede aplicarse a una disolución acuosa diluida de HCl. Incluso en el límite de dilución infinita, el potencial químico de un electrólito fuerte como el HCl no tiene la forma $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ que se ha utilizado para deducir la ley de Henry (véase este caso en el Problema 10.72).

Magnitudes molares parciales. Se pueden deducir las magnitudes molares parciales de los componentes de una disolución a partir de sus potenciales químicos. Para el disolvente de una disolución diluida ideal, μ_A en (9.60) tiene la misma forma que el potencial químico dado en (9.42) y (9.43) para un componente de una

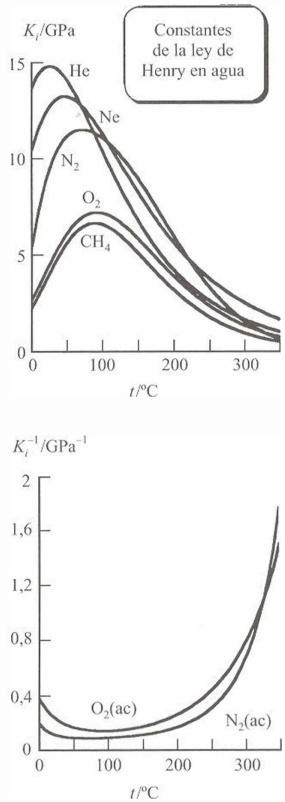


FIGURA 9.23
Constante K_i de la ley de Henry (a 1 bar) para varios gases en agua, representada frente a T (figura superior), y $1/K_i$ para el O_2 y el N_2 en agua frente a T.

disolución ideal. Por eso, las propiedades molares parciales del disolvente son las mismas que para un componente de una disolución ideal, y (9.55) da

$$\overline{V}_A = V^*_{m,A}, \quad \overline{H}_A = H^*_{m,A}, \quad \overline{S}_A = S^*_{m,A} - R \ln x_A \quad \text{disolvente en disolución diluida ideal} \tag{9.66}$$

Para las propiedades molares parciales de los solutos, se encuentra (Problemas 9.54 y 9.55)

$$\overline{V}_i = \overline{V}_i^\circ = \overline{V}_i^\infty \quad \text{soluto en disolución diluida ideal} \tag{9.67}$$

$$\overline{H}_i = \overline{H}_i^\circ = \overline{H}_i^\infty, \quad \overline{S}_i = \overline{S}_i^\circ - R \ln x_i \quad \text{soluto en disolución diluida ideal} \tag{9.68}$$

donde $^\circ$ indica el estado estándar e $^\infty$ indica dilución infinita. Por ejemplo, $\overline{V}_i^\infty \equiv \equiv \lim_{x_A \to 1} \overline{V}_i$.

Aunque *algunas* de las propiedades molares parciales del soluto en su estado estándar son iguales a sus valores correspondientes a dilución infinita, el estado estándar del soluto *no* es el mismo que el estado de dilución infinita. A partir de $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$, obtenemos $\mu_i^\infty = \mu_i^\circ - \infty = -\infty$ (ya que $\ln 0 = -\infty$). Por consiguiente, $\mu_i^\infty \neq \mu_i^\circ$ y el estado estándar es diferente del estado de dilución infinita.

Los valores de $\Delta_{mez}V$ y $\Delta_{mez}H$ no son cero en una disolución diluida ideal (Prob. 9.56).

Como una disolución real pasa a ser diluida ideal en el límite $x_A \to 1$, los potenciales químicos de los solutos no electrolíticos obedecen la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ en condiciones de dilución elevada; entonces, $\mu_i \to -\infty$ cuando $x_i \to 0$ (Fig. 9.15). A partir de (9.68), $\overline{S}_i \to \infty$ cuando $x_i \to 0$.

Las líneas discontinuas de la Figura 9.11 muestran $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i$ para una disolución ideal. Las desviaciones negativas respecto al comportamiento de disolución ideal que se aprecian en μ_{ac} y μ_{cl} en la Figura 9.11 corresponden a las desviaciones negativas que mostraban P_{ac} y P_{cl} en la Figura 9.21*a*.

Equilibrio químico. Para una reacción química en una disolución diluida ideal, podemos sustituir $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ en la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ para deducir la constante de equilibrio en función de fracciones molares $K_x \equiv \Pi_i (x_{i,eq})^{\nu_i}$, donde $x_{i,eq}$ es la fracción molar de la especie i en el equilibrio (véanse los detalles en el Problema 9.57).

Para la mayoría de los equilibrios en disolución acuosa, algunas de las especies reactivas son iones, lo que hace que la aproximación de disolución diluida ideal resulte pobre. En el Capítulo 11 se consideran los equilibrios iónicos.

9.9 RESUMEN

El volumen de una disolución viene dado por $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$, donde se define el volumen molar parcial del componente i en la disolución como $\overline{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$. Existen ecuaciones semejantes para las demás propiedades extensivas de la disolución (por ejemplo, U, H, S, G, C_P). Las magnitudes molares parciales $\overline{G}_i (\equiv \mu_i)$, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$ y $\overline{V}_i$ cumplen relaciones análogas a las existentes entre las correspondientes

propiedades molares G, H, S y V de las sustancias puras. Los potenciales químicos μ_i son las propiedades termodinámicas fundamentales de una disolución.

La variación de volumen $\Delta_{mez}V$ que se produce al formar una disolución de volumen V a partir de sus componentes puros a T y P constantes es $\Delta_{mez}V \equiv V - V^* = \Sigma_i n_i(\overline{V}_i - V^*_{m,i})$. Las magnitudes de mezcla $\Delta_{mez}G$, $\Delta_{mez}H$, $\Delta_{mez}S$ y $\Delta_{mez}V$ obedecen relaciones análogas a las existentes entre las correspondientes propiedades de las sustancias puras [Ecs. (9.33) a (9.35)].

Una disolución ideal es aquella en la que las moléculas de cada especie son tan parecidas unas a otras que las moléculas de una especie pueden reemplazar a las moléculas de otra especie sin que sufran variación ni la estructura espacial de la disolución ni la energía de las interacciones intermoleculares. La definición termodinámica de una disolución ideal es una disolución en la que los potenciales químicos de cada especie vienen dados por $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$ para cualquier composición, en un intervalo de T y P. El estado estándar de un componente de una disolución ideal es la sustancia pura a la T y P de la disolución. Para una disolución ideal, $\Delta_{mez}H = 0$, $\Delta_{mez}V = 0$, y $\Delta_{mez}S$ es la misma que para una mezcla de gases ideales. Igualando los potenciales químicos de i en la disolución y en el vapor (supuesto ideal), se encuentra que las presiones parciales del vapor en equilibrio con una disolución ideal son $P_i = x_i^l P_i^*$ (ley de Raoult).

Una disolución diluida ideal (o idealmente diluida) es aquella tan diluida que las moléculas de soluto prácticamente sólo interaccionan con moléculas de disolvente (definición molecular). En una disolución diluida ideal, los potenciales químicos del soluto son $\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$ y el potencial químico del disolvente es $\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$ en un intervalo pequeño de composiciones con x_A cercano a 1 (definición termodinámica). Para una disolución diluida ideal, el estado estándar del soluto es el estado ficticio a la T y P de la disolución en el cual el soluto es puro, pero sus moléculas sufren las mismas fuerzas intermoleculares que experimentarían si se encontraran rodeadas de moléculas de disolvente en la disolución diluida ideal. El estado estándar del disolvente es A puro a la T y P de la disolución. Las presiones parciales de soluto y disolvente en el vapor que se encuentra en equilibrio con una disolución diluida ideal vienen dadas por la ley de Henry $P_i = K_i x_i^l$ y la ley de Raoult $P_A = x_A^l P_A^*$, respectivamente.

En este capítulo se han utilizado los siguientes superíndices: $^\circ \equiv$ estado estándar; $^* \equiv$ sustancia pura; $^\infty \equiv$ dilución infinita.

Entre los diferentes tipos de cálculos importantes tratados en este capítulo se incluyen:

- El cálculo de fracciones molares, molalidades y concentraciones molares en las disoluciones.
- El cálculo del volumen de una disolución a partir de sus volúmenes molares parciales, utilizando $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$, y cálculos semejantes para las demás propiedades extensivas.
- La determinación de los volúmenes molares parciales relativos a los volúmenes molares de los componentes puros, $(\overline{V}_i - V^*_{m,i})$, utilizando las ordenadas de una recta tangente a la curva $\Delta_{mez}V/n$, y determinaciones similares para las otras magnitudes molares parciales.
- El cálculo de magnitudes de mezcla para disoluciones ideales.
- El cálculo de presiones parciales en el vapor en equilibrio con disoluciones ideales, utilizando la ley de Raoult $P_i = x_i^l P_i^*$.
- El cálculo de presiones parciales en el vapor en equilibrio con disoluciones diluidas ideales, utilizando las leyes de Raoult y Henry, $P_A = x_A^l P_A^*$ y $P_i = K_i x_i^l$.

- La utilización de las presiones de vapor de disoluciones diluidas para determinar la constante K_i de la ley de Henry.
- La utilización de la ley de Henry para calcular solubilidades de gases en líquidos.

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

McGlashan, secs. 2.7 a 2.11, caps. 16 y 18; *De Heer*, caps. 25 y 26; *Denbigh*, secs. 2.13 y 2.14, cap. 8; *Prigogine y Defay*, caps. 20 y 21.

Magnitudes de mezcla: C. P. Hicks en *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics*, vol. 2, Chemical Society, Londres, 1978, cap. 9; *Landolt-Börnstein*, New Series, Grupo IV, vol. 2.

Presiones de vapor y composición del vapor de disoluciones: *Landolt-Börnstein*, 6.ª ed., vol. II, parte 2a, págs. 336-711, y vol. IV, parte 4b, págs. 1-120; *Landolt-Börnstein*, New Series, Grupo IV, vol. 3; M. Hirata et al., *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*, Elsevier, 1975.

Solubilidad de gases en líquidos: *Landolt-Börnstein*, vol. II, parte 2b y vol. IV, partes 4c1 y 4c2.

PROBLEMAS

Sección 9.1

9.1. Escriba las unidades en el SI para cada una de las siguientes magnitudes relacionadas con la composición de una disolución: (*a*) c_i; (*b*) m_i (molalidad); (*c*) x_i.

9.2. ¿Cuál de las tres magnitudes del Problema 9.1 cambian cuando T cambia? ¿Y cuando P cambia?

9.3. Calcule el número de moles del soluto HCl en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: (*a*) 145 mL de una disolución de HCl con molaridad 0,800 moles/dm^3; (*b*) 145 g de una disolución de HCl al 10,0 % en peso; (*c*) 145 g de una disolución cuya molalidad en HCl es 4,85 moles/kg.

9.4. En una disolución acuosa de CH_3OH con un 30 % de CH_3OH en peso, la molaridad de CH_3OH a 20 °C y 1 atm es 8,911 mol/dm^3. (*a*) Calcule la densidad de la disolución a 20°C y 1 atm. (*b*) Calcule la molalidad del CH_3OH. (*c*) Calcule la concentración másica del CH_3OH.

9.5. Calcule la molalidad y la fracción molar de una disolución acuosa de NH_3 con un 0,800 % de NH_3 en peso.

9.6. Cuando se disuelven 2,296 moles de CsCl en 450 mL de agua y la disolución resultante se diluye hasta un volumen de 1,0000 L a 20 °C y 1 atm, la densidad de la disolución final es 1,2885 g/cm^3. Calcule la molalidad del CsCl en la disolución final.

9.7. La densidad de una disolución de KI(*ac*) con molalidad 1,506 moles/kg es 1,1659 g/cm^3 a 20 °C y 1 atm. Calcule la molaridad del KI.

9.8. Demuestre que en una disolución muy diluida de densidad ρ con fracción molar del disolvente próxima a 1 las concentraciones molares y las molalidades de los solutos son $c_i \approx \rho x_i/M_A$ y $m_i \approx x_i/M_A$ y que $c_i \approx \rho m_i$.

9.9. Demuestre que $m_B = (1000 n_B/n_A M_{r,A})$ moles/kg, siendo m_B la molalidad del soluto B y $M_{r,A}$ el peso molecular (masa molecular relativa) del disolvente.

Sección 9.2

9.10. ¿Verdadero o falso? (*a*) $\overline{V}_i \equiv (\partial V_i/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*b*) El volumen de una disolución a T y P es igual a la suma de los volúmenes de sus componentes puros a T y P. (*c*) $\overline{V}_i$ en una disolución debe ser igual a $V^*_{m,i}$. (*d*) Las unidades de $\overline{V}_i$ en el SI son m^3/mol. (*e*) Si se tira por el desagüe la mitad de una disolución, los volúmenes molares parciales del resto de la disolución son iguales a los de la disolución original. (*f*) El volumen de una disolución no puede ser inferior al volumen del disolvente puro empleado para preparar la disolución. (*g*) $\overline{H}_i \equiv (\partial H_i/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*h*) μ_i es una magnitud molar parcial. (*i*) En una disolución de agua y etanol, cada una de las magnitudes $\overline{V}_i$, $\overline{S}_i$ y $\overline{G}_i$ es función de T, P y x_{H_2O}, y de ninguna otra variable.

9.11. A 25 °C y 1 atm, una disolución de NaCl en agua de molalidad 0,5000 moles/kg tiene $\overline{V}_{NaCl}$ = 18,63 cm^3/mol y $\overline{V}_{H_2O}$ = 18,062 cm^3/mol. Calcule el volumen que ocupa a 25 °C y 1 atm una disolución preparada disolviendo 0,5000 moles de NaCl en 1000,0 g de agua.

9.12. En una disolución acuosa de NaCl de molalidad 0,1000 moles/kg, a 25 °C y 1 atm, $\overline{C}_{P,H_2O}$ = 17,992 cal/(mol K) y $\overline{C}_{P,NaCl}$ = −17,00 cal/(mol K). Calcule C_P para 1000,0 g de dicha disolución. Fíjese que esta cantidad de disolución *no* contiene 0,1000 moles de NaCl.

9.13. A 25 °C y 1 atm, una disolución de 72,061 g de H_2O y 192,252 g de CH_3OH ocupa un volumen de 307,09 cm^3.

En esta disolución, $\overline{V}_{H_2O} = 16{,}488\ cm^3/mol$. Calcule $\overline{V}_{CH_3OH}$ en esta disolución.

9.14. La densidad de una disolución metanol-agua con un 12 % de metanol en peso es 0,97942 g/cm^3 a 15 °C y 1 atm. Una disolución con un 13 % en peso de metanol tiene una densidad de 0,97799 g/cm^3 a esta T y P. Como el cambio en la composición de la disolución es pequeño, es posible estimar $\overline{V}_A$ a partir de

$$\overline{V}_A \equiv (\partial V/\partial n_A)_{T,P,n_B} \approx (\Delta V/\Delta n_A)_{T,P,n_B}$$

Calcule $\overline{V}(CH_3OH)$ para una disolución metanol-agua a 15 °C y 1 atm que tiene un 12$\frac{1}{2}$ % en peso de CH_3OH. Después, calcule $\overline{V}(H_2O)$ para esta disolución.

9.15. Utilice la Figura 9.3 para determinar (*a*) la molalidad a la cual $\overline{V}_{MgSO_4} = 0$; (*b*) el volumen molar parcial del $MgSO_4(ac)$ en el límite de una disolución infinitamente diluida; (*c*) $\overline{V}$ del $MgSO_4$ y $\overline{V}$ del H_2O en una disolución de $MgSO_4(ac)$ de molalidad 0,05 moles/kg.

9.16. En condiciones de dilución infinita, los iones de un electrólito se encuentran separados infinitamente y no interaccionan entre sí. Por tanto, $\overline{V}_i^\infty$ de un electrólito fuerte en disolución es la suma de los valores de $\overline{V}^\infty$ de los iones. Algunos valores de $\overline{V}_i^\infty$ para disoluciones acuosas a 25 °C y 1 atm son 16,6 cm^3/mol para el NaCl, 38,0 cm^3/mol para el KNO_3 y 27,8 cm^3/mol para el $NaNO_3$. (*a*) Calcule $\overline{V}_i^\infty$ para el KCl en agua a 25 °C y 1 atm. (*b*) Calcule $(\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_j}^\infty$ para el KCl en agua a 25 °C.

9.17. Demuestre que la energía interna de una fase satisface la relación $U = -PV + TS + \Sigma_i n_i\mu_i$. La demostración es muy breve.

9.18. Escriba la ecuación que define la energía de Helmholtz molar parcial del componente i en una disolución e indique claramente a qué magnitud se refiere cada uno de los símbolos que aparecen en su definición.

9.19. Demuestre que $\overline{H}_i = \overline{U}_i + P\overline{V}_i$.

9.20. (*a*) Utilice las expresiones $G = \Sigma_i n_i\mu_i$, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ [Ecs. (9.23) y (6.4)] y la Ecuación (4.65) aplicada a un gas puro i para demostrar que el valor de G de una mezcla de gases ideales a la temperatura T viene dado por $G = \Sigma_i G_i^*(T, P_i, n_i)$, siendo P_i y n_i la presión parcial y número de moles del gas i en la mezcla, y G_i^* la energía de Gibbs de los n_i moles del gas puro i a la temperatura T y la presión P_i. (Este resultado se mencionó en la Sección 6.1.) (*b*) Utilice $(\partial G/\partial T)_{P,n_j} = -S$ y el resultado de (*a*) para demostrar que en una mezcla de gases ideales $S = \Sigma_i S_i^*(T, P_i, n_i)$. (*c*) Utilice $G = H - TS$ para demostrar que en una mezcla de gases ideales, $H = \Sigma_i H_i^*(T, n_i)$. (*d*) Demuestre que para una mezcla de gases ideales, $C_P = \Sigma_i C_{P,i}^*(T, n_i)$ y $U = \Sigma_i U_i^*(T, n_i)$. (*e*) Calcule C_P a 25 °C y 500 torr para una mezcla de 0,100 moles de $O_2(g)$ y 0,300 moles de $CO_2(g)$, utilizando los datos del Apéndice. Indique las aproximaciones realizadas.

Sección 9.3

9.21. Verifique que se cumple (9.35) para $(\partial\Delta_{mez}G/\partial T)_{P,n_j}$.

Sección 9.4

9.22. Utilice la Figura 9.9 para calcular el volumen de una disolución formada por 20,0 g de H_2O y 45,0 g de C_2H_5OH, a 20 °C y 1 atm.

9.23. Utilice la Figura 9.8 para determinar los volúmenes molares parciales cuando la fracción molar del etanol es 0,400.

9.24. Las densidades del H_2O y del CH_3OH a 25 °C y 1 atm son 0,99705 y 0,78706 g/cm^3, respectivamente. Algunos datos de $\Delta_{mez}V/n$ frente a x_{H_2O} para disoluciones de estos dos compuestos, a 25 °C y 1 atm, son:

$(\Delta_{mez}V/n)/(cm^3/mol)$	−0,34	−0,60	−0,80
x_{H_2O}	0,1	0,2	0,3
$(\Delta_{mez}V/n)/(cm^3/mol)$	$-0{,}94_5$	−1,01	−0,98
x_{H_2O}	0,4	0,5	0,6
$(\Delta_{mez}V/n)/(cm^3/mol)$	−0,85	$-0{,}61_5$	−0,31
x_{H_2O}	0,7	0,8	0,9

Utilice el método de la ordenada (Fig. 9.8) para calcular los volúmenes molares parciales correspondientes a los valores de x_{H_2O} siguientes: (*a*) 0; (*b*) 0,4; (*c*) 0,6.

9.25. Sea V el volumen de una disolución acuosa de NaCl a 25 °C y 1 atm que contiene 1000 g de agua y n_B moles de NaCl. Se puede encontrar la siguiente fórmula empírica que reproduce correctamente los datos experimentales:

$$V = a + bn_B + cn_B^{3/2} + kn_B^2 \qquad \text{cuando } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

$$a = 1002{,}96\ cm^3, \qquad b = 16{,}6253\ cm^3/mol$$

$$c = 1{,}7738\ cm^3/mol^{3/2}, \qquad k = 0{,}1194\ cm^3/mol^2$$

(*a*) Demuestre que el volumen molar parcial $\overline{V}_B$ del NaCl es

$$\overline{V}_B = b + (3c/2)n_B^{1/2} + 2kn_B \qquad \text{cuando } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

(*b*) Calcule $\overline{V}_{NaCl}$ para una disolución con molalidad de NaCl $m_B = 1{,}0000$ mol/kg. (*c*) Utilice (9.16) para demostrar que el volumen molar parcial del agua en la disolución es

$$\overline{V}_A = (M_A/1000\ g)(a - \tfrac{1}{2}cn_B^{3/2} - kn_B^2) \qquad \text{cuando } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

(*d*) Demuestre que los resultados de los apartados (*a*) y (*c*) se pueden escribir en la forma

$$\overline{V}_B = b + (3c/2)(m_B\ kg)^{1/2} + 2km_B\ kg$$

$$\overline{V}_A = (M_A/1000\ g)(a - \tfrac{1}{2}\,cm_B^{3/2}\ kg^{3/2} - km_B^2\ kg^2)$$

Dado que $\overline{V}_A$, $\overline{V}_B$ y m_B son magnitudes intensivas, no es necesario especificar n_A en estas ecuaciones. (*e*) Calcu-

le $\overline{V}_{H_2O}$ para una disolución con $m_B = 1{,}0000$ moles/kg. (*f*) Calcule $\overline{V}^{\infty}_{NaCl}$.

9.26. Demuestre la validez del método de la ordenada (Fig. 9.7) en la determinación de volúmenes molares parciales de una disolución con dos componentes siguiendo el procedimiento siguiente. (Todas las ecuaciones de este problema corresponden a T y P constantes.) (*a*) Sea $z \equiv \Delta_{mez}V/n$, donde $n = n_A + n_B$. Verifique que $V = (n_A + n_B)z + n_A V^*_{m,A} + n_B V^*_{m,B}$. (*b*) Calcule $(\partial z/\partial n_A)_{n_B}$ de la ecuación de (*a*) para demostrar que $\overline{V}_A = n(\partial z/\partial n_A)_{n_B} + z + V^*_{m,A}$. (*c*) Utilice la relación $(\partial z/\partial n_A)_{n_B} = (dz/dx_B)(\partial x_B/\partial n_A)_{n_B}$ [Ec. (1.35)] y el resultado de (*b*) para demostrar que $dz/dx_B = (V^*_{m,A} - \overline{V}_A + z)/x_B$. Además, explique por qué se puede suprimir el subíndice n_B en $(\partial z/\partial x_B)_{n_B}$. Sea $y = mx_B + b$ la ecuación de la recta tangente a la curva de z frente a x_B en el punto en que $x_B = x'_B$ y $z = z'$, y sean $\overline{V}'_A$ y $\overline{V}'_B$ los volúmenes molares parciales en x'_B. Recuerde que para la línea recta $y = mx_B + b$, la pendiente es m y la ordenada en $x_B = 0$ es b. La pendiente m viene dada por el resultado del apartado (*c*) como $m = (V^*_{m,A} - \overline{V}'_A + z')/x'_B$. Además, como la recta tangente pasa por el punto (x'_B, z'), tenemos $z' = mx'_B + b = (V^*_{m,A} - \overline{V}'_A + z') + b$. Por consiguiente, $b = \overline{V}'_A - V^*_{m,A}$, que es lo que queríamos demostrar. (*d*) Compruebe que la ordenada de la recta tangente en $x_B = 1$ da $\overline{V}'_B - V^*_{m,B}$.

9.27. Para el Ejemplo 9.6 de las disoluciones de H_2SO_4, utilice la Figura 9.13 para calcular los calores diferenciales de disolución cuando $x_{H_2SO_4} = 0{,}4$ y $x_{H_2SO_4} = 0{,}333$.

9.28. Demuestre que en una disolución de dos componentes, $\Delta H_{dif,B} = (\partial \Delta_{mez}H/\partial n_B)_{T,P,n_A}$.

9.29. Las tablas NBS (Sec. 5.9) dan a 25 °C $\Delta_f H^\circ_{NaCl(s)} = -411{,}153$ kJ/mol y los siguientes datos de $\Delta_f H^\circ$ aparente en kJ/mol para disoluciones acuosas de NaCl a 25 °C:

n_{H_2O}/n_{NaCl}	9	15	25	50
$\Delta_f H^\circ_{NaCl(ac)}$	−409,279	−408,806	−408,137	−407,442

Calcule y represente $\Delta_{mez}H/n$ frente a x_{NaCl} y utilice el método de la ordenada para determinar $\overline{H}_{NaCl} - H^*_{m,NaCl}$ y $\overline{H}_{H_2O} - H^*_{m,H_2O}$ cuando $x_{NaCl} = 0{,}05$, donde $H^*_{m,NaCl}$ corresponde al NaCl sólido.

9.30. Localice los datos de $\Delta_f H^\circ$ aparente para disoluciones de HCl en las tablas termodinámicas NBS y calcule ΔH_{dif} para el HCl y el H_2O cuando $x_{HCl} = 0{,}30$, $T = 298$ K y $P = 1$ bar.

Sección 9.5

9.31. ¿Verdadero o falso? (*a*) Las interacciones intermoleculares son despreciables en una disolución ideal. (*b*) Si B es uno de los componentes de una disolución ideal, entonces μ_B no puede ser mayor que μ^*_B. (*c*) Si B es uno de los componentes de una disolución, entonces μ_B no puede ser mayor que μ^*_B. (*d*) Una disolución de agua y etanol es casi ideal.

9.32. ¿Constituiría una disolución ideal una mezcla líquida de los dos isómeros ópticos del CHFClBr? Explique la respuesta.

Sección 9.6

9.33. ¿Verdadero o falso? (*a*) A T y P constantes, $\Delta_{mez}G$ debe ser negativo en una disolución ideal. (*b*) A T y P constantes, $\Delta_{mez}G$ debe ser negativo en cualquier disolución. (*c*) A T y P constantes, $\Delta_{mez}S = \Delta_{mez}H/T$ en una disolución ideal. (*d*) En el equilibrio entre una disolución y su vapor, μ de la disolución debe ser igual a μ del vapor. (*e*) En el equilibrio entre una disolución ideal y un vapor ideal, x^l_B debe ser igual a x^v_B. (*f*) En una disolución ideal, el volumen molar parcial de un componente es igual al volumen molar de la sustancia pura.

9.34. Indique las dos aproximaciones realizadas en la deducción de la ley de Raoult a partir de los potenciales químicos de la disolución ideal.

9.35. Calcule $\Delta_{mez}G$, $\Delta_{mez}V$, $\Delta_{mez}S$ y $\Delta_{mez}H$ para el proceso de mezclar 100,0 g de benceno con 100,0 g de tolueno a 20 °C y 1 atm. Suponga una disolución ideal.

9.36. El benceno (C_6H_6) y el tolueno ($C_6H_5CH_3$) forman disoluciones casi ideales. A 20 °C, la presión de vapor del benceno es 74,7 torr y la del tolueno 22,3 torr. (*a*) Calcule las presiones parciales del vapor en equilibrio a 20 °C con una disolución de 100,0 g de benceno y 100,0 g de tolueno. (*b*) Calcule las fracciones molares en la fase vapor que se encuentra en equilibrio con la disolución del apartado (*a*).

9.37. A 100 °C, las presiones de vapor del hexano y del octano son 1836 y 354 torr, respectivamente. Cierta mezcla líquida de estos dos componentes tiene una presión de vapor de 666 torr a 100 °C. Calcule las fracciones molares en la mezcla líquida y en la fase vapor. Suponga una disolución ideal.

9.38. Una disolución de hexano y heptano a 30 °C, cuya fracción molar en hexano es 0,305, tiene una presión de vapor de 95,0 torr y una fracción molar de hexano en la fase vapor de 0,555. Calcule las presiones de vapor del hexano y heptano puros a 30 °C. Especifique las aproximaciones realizadas.

9.39. (*a*) Utilice la ley de Raoult para demostrar que en una disolución ideal de B y C, la fracción molar de B en la fase vapor en equilibrio con la disolución es

$$x^v_B = \frac{x^l_B P^*_B/P^*_C}{1 + x^l_B(P^*_B/P^*_C - 1)}$$

(*b*) A 20 °C, la presión de vapor del benceno (C_6H_6) es 74,7 torr y la del tolueno ($C_6H_5CH_3$) es 22,3 torr. Represente x^v_B frente x^l_B a para el benceno en disoluciones de benceno y tolueno (supuestas ideales) en equilibrio con su vapor a 20 °C. Repítalo para el tolueno.

9.40. A 20 °C y 1 atm, la densidad del benceno es 0,8790 g/cm^3 y la del tolueno 0,8668 g/cm^3. Calcule la densidad de una disolución de 33,33 g de benceno y 33,33 g de tolueno a 20 °C y 1 atm. Suponga disolución ideal.

9.41. (*a*) Demuestre que en una disolución ideal, $\Delta_{\text{mez}}C_P = 0$. (*b*) A 25 °C y 1 atm, $C_{P,\text{m}} = 136$ J/(mol K) para el benceno (C_6H_6) y $C_{P,\text{m}} = 156$ J/(mol K) para el tolueno ($C_6H_5CH_3$). Calcule C_P para una disolución de 100,0 g de benceno y 100,0 g de tolueno a 25 °C y 1 atm. Suponga disolución ideal.

9.42. Dibuje las tangentes a la curva de $\Delta_{\text{mez}}G/n$ de la Figura 9.16 para calcular $\mu_\text{A} - \mu_\text{A}^*$ y $\mu_\text{B} - \mu_\text{B}^*$ cuando $x_\text{B} = 0{,}50$ y cuando $x_\text{B} = 0{,}25$. Compare sus resultados con los calculados a partir de $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$.

9.43. Deduzca las propiedades molares parciales (9.55) de la disolución ideal a partir de los potenciales químicos (9.42).

9.44. Considere una mezcla de gases ideales a T y P; demuestre que para un componente i, $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$. Por tanto, una mezcla de gases ideales es una disolución ideal. Por supuesto, una disolución ideal no es necesariamente una mezcla de gases ideales. Fíjese también en la diferente elección del estado estándar para un componente de una disolución ideal y para un componente de una mezcla de gases ideales.

9.45. Sean las fases α y β, cada una compuesta por los líquidos 1 y 2, que se encuentran en equilibrio entre sí. Demuestre que si las sustancias 1 y 2 forman disoluciones ideales, entonces $x_1^\alpha = x_1^\beta$ y $x_2^\alpha = x_2^\beta$. Es decir, las dos fases tienen la misma composición y constituyen en realidad una sola fase. Por eso, los líquidos que forman disoluciones ideales son miscibles en todas las proporciones.

Sección 9.7

9.46. Suponga el proceso de dilución que se produce a T y P constantes cuando se añaden $n_{\text{A},2} - n_{\text{A},1}$ moles de disolvente A a una disolución diluida ideal (disolución 1) que contiene n_i moles de soluto i y $n_{\text{A},1}$ moles de A, dando como resultado una disolución diluida ideal con n_i moles de i y $n_{\text{A},2}$ moles de A. Los datos experimentales de presión de vapor en disoluciones muy diluidas demuestran que los valores de ΔG para este proceso vienen dados por

$$\Delta G = n_i RT(\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) + \\ + RT(n_{\text{A},2} \ln x_{\text{A},2} - n_{\text{A},1} \ln x_{\text{A},1}) \qquad (9.69)$$

donde $x_{i,2}$, $x_{i,1}$, $x_{\text{A},2}$ y $x_{\text{A},1}$ son las fracciones molares final e inicial del soluto y del disolvente en la disolución. (*a*) Utilice la Ecuación (9.23) para demostrar que en este proceso,

$$\Delta G = n_i(\mu_{i,2} - \mu_{i,1}) + n_{\text{A},2}\mu_{\text{A},2} - n_{\text{A},1}\mu_{\text{A},1} - \\ - (n_{\text{A},2} - n_{\text{A},1})\mu_\text{A}^* \qquad (9.70)$$

donde $\mu_{i,2}$, $\mu_{i,1}$, $\mu_{\text{A},2}$ y $\mu_{\text{A},1}$ son los potenciales químicos final e inicial del soluto y del disolvente en la disolución. Comparando los coeficientes de n_i en (9.70) con los de (9.69) se obtiene

$$\mu_{i,2} - \mu_{i,1} = RT(\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) \qquad T, P \text{ constantes} \quad (9.71)$$

La única manera de que pueda cumplirse (9.71) es que

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T, P) \qquad (9.72)$$

donde $f_i(T, P)$ es alguna función de T y P, que se anula en $\mu_{i,2} - \mu_{i,1}$ a T y P constantes. (*b*) Utilice las Ecuaciones (9.69) a (9.71) para demostrar que

$$n_{\text{A},2}\mu_{\text{A},2} - n_{\text{A},1}\mu_{\text{A},1} = n_{\text{A},2}(\mu_\text{A}^* + RT \ln x_{\text{A},2}) - \\ - n_{\text{A},1}(\mu_\text{A}^* + RT \ln x_{\text{A},1}) \qquad T, P \text{ constantes} \quad (9.73)$$

La única forma de que se cumpla (9.73) es que

$$\mu_\text{A} = \mu_\text{A}^* + RT \ln x_\text{A} \qquad (9.74)$$

Sección 9.8

9.47. Una disolución de etanol (et) y cloroformo (cl) a 45 °C con $x_{\text{et}} = 0{,}9900$ tiene una presión de vapor de 177,95 torr. En estas condiciones de dilución elevada para el cloroformo, se puede considerar que la disolución es prácticamente diluida ideal. La presión de vapor del etanol puro a 45 °C es 172,76 torr. (*a*) Calcule las presiones parciales de los gases en equilibrio con la disolución. (*b*) Calcule las fracciones molares en la fase vapor. (*c*) Calcule la constante de la ley de Henry para el cloroformo en etanol a 45 °C. (*d*) Prediga la presión del vapor y las fracciones molares en la fase vapor para una disolución cloroformo-etanol a 45 °C con $x_{\text{et}} = 0{,}9800$. Compare su resultado con los valores experimentales $P = 183{,}38$ torr y $x_{\text{et}}^v = 0{,}9242$.

9.48. El vapor en equilibrio con una disolución de etanol (et) y cloroformo (cl) a 45 °C en la que $x_{\text{cl}}^l = 0{,}9900$ tiene una presión de 438,59 torr y una fracción molar $x_{\text{cl}}^v = 0{,}9794$. Se puede suponer que la disolución es esencialmente diluida ideal. (*a*) Calcule las presiones parciales en la fase vapor. (*b*) Calcule la presión de vapor del cloroformo puro a 45 °C. (*c*) Calcule la constante de la ley de Henry para el etanol en cloroformo a 45 °C.

9.49. Utilice la Figura 9.21 para calcular (*a*) la presión de vapor del CS_2 a 29 °C; (*b*) x_{cl}^v en el vapor que se encuentra en equilibrio a 35 °C con una disolución de acetona-cloroformo en la que $x_{\text{cl}}^l = 0{,}40$. (La escala horizontal es lineal.)

9.50. A partir de la Figura 9.21*b*, estime K_i para la acetona en CS_2 y para el CS_2 en acetona a 29 °C.

9.51. Utilice la definición (9.62) de K_i y el valor $K_{\text{cl}} = 145$ torr (Fig. 9.21*a*) para determinar $\mu_{\text{cl}}^{ol} - x_{\text{cl}}^{ov}$ para el cloroformo en acetona a 35 °C.

9.52. A 20 °C, 0,164 mg de H_2 se disuelven en 100,0 g de agua cuando la presión de H_2 sobre el agua es 1,000 atm. (*a*) Calcule la constante de la ley de Henry para el H_2 en agua a 20 °C. (*b*) Calcule la masa de H_2 que se disolverá en 100,0 g de agua a 20 °C cuando la presión de H_2 es 10,00 atm. Desprecie la variación de K_i con la presión.

9.53. El aire está compuesto por un 21 % de O_2 y un 78 % de N_2 en fracción molar. Calcule las masas de O_2 y N_2 disueltas a 20 °C en 100,0 g de agua que se encuentran en equilibrio con aire a 760 torr. En disoluciones acuosas a 20 °C, $K_{O_2} = 2{,}95 \times 10^7$ torr y $K_{N_2} = 5{,}75 \times 10^7$ torr.

9.54 (*a*) Utilice la Ecuación (9.31) para demostrar que $\overline{V}_i = \overline{V}_i^{\infty}$ para el soluto de una disolución diluida ideal. Explique por qué $\overline{V}_i^{\infty}$ es independiente de la concentración en el intervalo idealmente diluido y por qué $\overline{V}_i^{\circ} = \overline{V}_i^{\infty}$. (*b*) Utilice la Figura 9.8 para calcular $\overline{V}_{H_2O}^{\infty}$ en una disolución de agua y etanol a 20 °C y 1 atm.

9.55. Deduzca las expresiones (9.68) para $\overline{H}_i$ y $\overline{S}_i$ en disoluciones diluidas ideales.

9.56. Demuestre que para una disolución diluida ideal:

$$\Delta_{\text{mez}}V = \sum_{i \neq A} n_i (\overline{V}_i^{\circ} - V_{\text{m},i}^*), \qquad \Delta_{\text{mez}}H = \sum_{i \neq A} n_i (\overline{H}_i^{\circ} - H_{\text{m},i}^*)$$

9.57. Sustituya $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$ en la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i = 0$ para deducir la expresión $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_x$ para una disolución diluida ideal, siendo $\Delta G^{\circ} \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i^{\circ}$ y $K_x \equiv \Pi_i (x_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$.

9.58. La definición (9.62) de la constante K_i de la ley de Henry indica que si se conoce K_i en un disolvente A, se puede conocer $\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v} = \overline{G}_i^{\circ l} - \overline{G}_i^{\circ v}$, la variación de energía de Gibbs molar parcial en el estado estándar del gas i cuando éste se disuelve en el líquido A. Si se conoce K_i en función de T, se puede calcular $\overline{H}_i^{\circ l} - \overline{H}_i^{\circ v}$ utilizando la Ecuación (9.75) del Problema 9.59. Conociendo $\overline{G}_i^{\circ l} - \overline{G}_i^{\circ v}$ y $\overline{H}_i^{\circ l} - \overline{H}_i^{\circ v}$, se puede calcular $\overline{S}_i^{\circ l} - \overline{S}_i^{\circ v}$. (*a*) Para el O_2 en agua, $K_i = 2{,}95 \times 10^7$ torr a 20 °C y $K_i = 3{,}52 \times 10^7$ torr a 30 °C. ¿Aumenta o disminuye la solubilidad del O_2 en agua al pasar de 20 a 30 °C? (*b*) Utilice (9.75) para estimar $\overline{H}_i^{\circ l} - \overline{H}_i^{\circ v}$ del O_2 en agua en el intervalo comprendido entre 20 y 30 °C. (*c*) Utilice los datos de la Sección 9.8 para calcular $\overline{G}_i^{\circ l} - \overline{G}_i^{\circ v}$ del O_2 en agua a 25 °C. (*d*) Estime $\overline{S}_i^{\circ l} - \overline{S}_i^{\circ v}$ para el O_2 en agua a 25 °C.

9.59. Demuestre que las variaciones de la constante de la ley de Henry con la temperatura y la presión vienen dadas por

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T}\right)_P = \frac{\overline{H}_i^{\circ v} - \overline{H}_i^{\circ l}}{RT^2} = \frac{\overline{H}_i^{\circ v} - \overline{H}_i^{\infty l}}{RT^2} \qquad (9.75)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_i^{\circ l}}{RT} = \frac{\overline{V}_i^{\infty l}}{RT} \qquad (9.76)$$

General

9.60. Los puntos de ebullición normal del benceno y el tolueno son 80,1 y 110,6 °C, respectivamente. Ambos líquidos siguen la regla de Trouton. Para una disolución líquida benceno-tolueno a 120 °C con $x_{C_6H_6}^l = 0{,}68$, estime la presión del vapor y $x_{C_6H_6}^v$. Indique las aproximaciones realizadas. (Los valores experimentales son 2,38 atm y 0,79.)

9.61. Deduzca (9.41) para los potenciales químicos de una disolución ideal calculando $(\partial l / \partial n_C)_{T,P,n_B}$ de la Ecuación (9.39) para $\Delta_{\text{mez}}G$. Tenga en cuenta que $\Delta_{\text{mez}}G = G - G^* = G - n_B\mu_B^* - n_C\mu_C^*$.

9.62. El proceso de la Figura 9.6 permite calcular $\Delta_{\text{mez}}G$. (*a*) Calcule las expresiones de ΔG en cada etapa de la Figura 9.6, suponiendo que todos los gases son ideales. Para calcular ΔG_4, utilice un resultado que se indicó al final de la Sección 6.1 y se dedujo en el Problema 9.20. (*b*) Explique por qué ΔG_1 y ΔG_6 son bastante pequeños a menos que P sea muy alta. (*c*) Demuestre que si se supone que ΔG_1 y ΔG_6 son despreciables, entonces

$$\Delta_{\text{mez}}G = n_A RT \ln (P_A/P_A^*) + n_B RT \ln (P_B/P_B^*) \qquad (9.77)$$

(*d*) Verifique que si se cumple la ley de Raoult, (9.77) se reduce a la ecuación de $\Delta_{\text{mez}}G$ de una disolución ideal.

9.63. Algunas presiones del vapor y fracciones molares de etanol en la fase vapor para disoluciones de etanol(et)-cloroformo(cl) a 45 °C, en función de la composición de la disolución, son [G. Scatchard y C. L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938)]:

x_{et}	0,2000	0,4000	0,6000	0,8000
x_{et}^v	0,1552	0,2126	0,2862	0,4640
P/torr	454,53	435,19	391,04	298,18

A 45 °C, $P_{et}^* = 172{,}76$ torr y $P_{cl}^* = 433{,}54$ torr. Utilice la Ecuación (9.77) del Problema 9.62 para calcular y representar gráficamente $\Delta_{\text{mez}}G/(n_A + n_B)$.

9.64. Una disolución *simple* de dos componentes es aquella en la que

$$\Delta_{\text{mez}}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B + (n_A + n_B) x_A x_B W(T, P)$$

a T y P constantes, siendo $W(T, P)$ una función de T y P. La mecánica estadística indica que cuando las moléculas de A y B son aproximadamente esféricas y tienen tamaños similares, la disolución será aproximadamente simple. Para una disolución simple, (*a*) obtenga las expresiones de $\Delta_{\text{mez}}H$, $\Delta_{\text{mez}}S$ y $\Delta_{\text{mez}}V$; (*b*) demuestre que $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + Wx_B^2$, con una expresión equivalente para μ_B; (*c*) obtenga las expresiones de las presiones parciales en el vapor P_A y P_B, suponiendo que el vapor tiene comportamiento ideal.

9.65. Demuestre que a temperaturas muy por debajo del punto crítico, la presión de vapor P_i de un líquido i puro viene dada por $P_i = P^\circ \exp(-\Delta_{vap}G^\circ/RT)$, donde $P^\circ \equiv 1$ bar y $\Delta_{vap}G^\circ$ es la energía de Gibbs estándar del proceso de vaporización. Indique las aproximaciones realizadas.

9.66. Diga cuáles de las siguientes propiedades molares parciales: $\overline{V}_i$, $\overline{U}_i$, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$ y $\overline{G}_i$ son iguales a sus correspondientes propiedades molares del componente puro cuando se trata de (*a*) un componente de una disolución ideal; (*b*) el disolvente de una disolución diluida ideal; (*c*) un soluto en una disolución diluida ideal.

9.67. Diga si cada una de las ecuaciones siguientes se aplica a ninguna disolución, a todas las disoluciones, a las disoluciones ideales, a las disoluciones diluidas ideales, o a disoluciones ideales y diluidas ideales simultáneamente. (*a*) $G = \Sigma_i n_i \mu_i$; (*b*) $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ para todos los componentes; (*c*) $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ para todos los componentes; (*d*) $V = \Sigma_i n_i \overline{V}_i$; (*e*) $V = \Sigma_i n_i V_{m,i}^*$; (*f*) $P_i = x_i^l P_i^*$ para todos los componentes; (*g*) $\Delta_{mez}H = 0$; (*h*) $\Delta_{mez}G = 0$.

9.68. Para cada componente de cada una de las disoluciones líquidas siguientes, indique si obedecerá aproximadamente la ley de Raoult, la ley de Henry o ninguna de las dos: (*a*) $x_{CCl_4} = 0{,}5$, $x_{CH_3OH} = 0{,}5$; (*b*) $x_{CCl_4} = 0{,}99$, $x_{CH_3OH} = 0{,}01$; (*c*) $x_{CCl_4} = 0{,}01$, $x_{CH_3OH} = 0{,}99$; (*d*) $x_{CCl_4} = 0{,}4$, $x_{SiCl_4} = 0{,}6$.

9.69. ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta_{mez}G$ debe ser negativo a T y P constantes. (*b*) $\Delta_{mez}S$ debe ser positivo a T y P constantes. (*c*) Las interacciones intermoleculares son despreciables en una disolución ideal. (*d*) Las interacciones soluto-soluto son despreciables en una disolución diluida ideal. (*e*) El estado estándar del soluto en una disolución diluida ideal es el estado de dilución infinita a la T y P de la disolución. (*f*) Cuando se añaden 30,0 mL de una disolución de HCl(*ac*) al 15,0 % en peso a 50,0 mL de una disolución de HCl(*ac*) al 15,0 % en peso a T y P constantes, el volumen final debe ser 80,0 mL.

CAPÍTULO

10

DISOLUCIONES NO IDEALES

Usando argumentaciones moleculares y datos experimentales, hemos obtenido expresiones para los potenciales químicos μ_i en mezclas de gases ideales (Cap. 6) y en disoluciones ideales e idealmente diluidas (Cap. 9). Todas las propiedades termodinámicas se obtienen de estos potenciales químicos. Por ejemplo, hemos deducido las condiciones de equilibrio químico para gases ideales y disoluciones diluidas ideales (las constantes de equilibrio K_P° y K_x), las condiciones de equilibrio de fases entre una disolución ideal o diluida ideal y su vapor (ley de Raoult, ley de Henry) y las diferencias entre las propiedades de una disolución ideal y la de los componentes puros ($\Delta_{\text{mez}}V$, $\Delta_{\text{mez}}H$, $\Delta_{\text{mez}}S$, $\Delta_{\text{mez}}G$).

Por tanto, sabemos cómo tratar las disoluciones ideales. No obstante, en el mundo real todas las disoluciones son no ideales. ¿Qué ocurre cuando el sistema es no ideal? Este capítulo trata de: (*a*) disoluciones sólidas y líquidas no ideales de no electrólitos (Secs. 10.1 a 10.5); (*b*) disoluciones de electrólitos (Secs. 10.6 a 10.10), y (*c*) mezclas gaseosas no ideales (Sec. 10.11). El Capítulo 11 estudia el equilibrio químico en sistemas no ideales. Las desviaciones respecto a la idealidad son en ocasiones demasiado importantes y deben ser incluidas para obtener resultados exactos dentro de las aplicaciones bioquímicas, medioambientales e industriales de la termodinámica.

Los potenciales químicos en sistemas no ideales normalmente son expresados en términos de actividades y coeficientes de actividad, por lo que nuestro primer objetivo será definir estas magnitudes y ver cómo se miden.

10.1

ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Los potenciales químicos son las propiedades termodinámicas fundamentales, ya que todas las restantes propiedades pueden deducirse a partir de los mismos. Para una disolución ideal (id), o diluida ideal, sólida o líquida de no electrólitos, el potencial químico de cada componente es [Ecs. (9.42), (9.43), (9.59) y (9.60)].

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \qquad \text{disolución ideal o diluida ideal} \qquad \textbf{(10.1)*}$$

donde μ_i° es el potencial químico en el estado normal adecuadamente definido. La Ecuación (10.1) da $\ln x_i = (\mu_i^{id} - \mu_i^\circ)/RT$, o

$$x_i = \exp[(\mu_i^{id} - \mu_i^\circ)/RT] \qquad \text{disolución ideal o diluida ideal} \qquad (10.2)$$

Una **disolución no ideal** se define como aquella que no es ni ideal ni diluida ideal. Discutiremos el comportamiento de disoluciones no ideales en términos de sus discrepancias con respecto al comportamiento de la disolución ideal o diluida ideal. Para facilitar la comparación del comportamiento no ideal y del ideal, elegimos expresar los potenciales químicos no ideales, μ_i, en una forma que recuerde lo más posible a los potenciales químicos ideales (10.1). Por cada componente i de una disolución no ideal, elegimos un estado normal, y representamos el **potencial químico de estado normal** de i por μ_i°. (El estado normal se elegirá de forma que se corresponda con el estado normal usado en una disolución ideal o diluida ideal; véase más adelante.) Definimos la **actividad** a_i de la sustancia i en cualquier disolución (ideal o no) por

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT] \qquad \text{cualquier disolución} \qquad (10.3)$$

La Ecuación (10.3) que define a_i se elige de esta forma por su parecido a (10.2) para disoluciones ideales y diluidas ideales, de tal forma que obtengamos una expresión para un μ_i no ideal que pueda compararse con (10.1). Tomando logaritmos en (10.3), obtenemos $\ln a_i = (\mu_i - \mu_i^\circ)/RT$, o bien

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad \text{cualquier disolución} \qquad \textbf{(10.4)*}$$

Por tanto, la actividad a_i reemplaza a la fracción molar x_i en la expresión de μ_i para una disolución no ideal. De (10.1) y (10.4), vemos que $a_i = x_i$ en una disolución ideal o diluida ideal. Cuando el componente i de la disolución se encuentra en su estado normal, μ_i es igual a μ_i° y, por (10.3), su actividad a_i es igual a 1 ($a_i^\circ = 1$).

La diferencia entre el potencial químico de una disolución real μ_i en (10.4) y el que corresponde a una disolución ideal μ_i^{id} en (10.1) es

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln (a_i/x_i)$$

El cociente a_i/x_i es por tanto una medida de la discrepancia con respecto al comportamiento ideal. Por tanto, definimos el **coeficiente de actividad** γ_i (gamma i) del componente i como $\gamma_i \equiv a_i/x_i$, de tal forma que

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad \text{cualquier disolución} \qquad \textbf{(10.5)*}$$

El coeficiente de actividad γ_i mide el grado de divergencia del comportamiento de la sustancia i con respecto al comportamiento ideal o diluido ideal. La actividad a_i puede interpretarse como proveniente de la fracción molar x_i al considerar la no idealidad. En una disolución ideal o diluida ideal, los coeficientes de actividad γ_i valen 1. De (10.4) y (10.5), los potenciales químicos en disoluciones no ideales de no electrólitos son

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \qquad \textbf{(10.6)*}$$

Dado que μ_i depende de T, P y las fracciones molares, la actividad en (10.3) y el coeficiente de actividad $\gamma_i \equiv a_i/x_i$ dependen también de estas variables:

$$a_i = a_i(T, P, x_1, x_2, \ldots), \qquad \gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \ldots)$$

Nótese de (10.3) y (10.5) que a_i y γ_i son adimensionales y positivos.

El objetivo de la termodinámica es mostrar cómo a_i y γ_i pueden obtenerse de datos experimentales (véase la Sección 10.3). La meta de la mecánica estadística es obtener a_i y γ_i a partir de las interacciones intermoleculares en la disolución.

La actividad a_i de la especie i es $a_i \equiv e^{\mu_i/RT} e^{-\mu_i^\circ/RT}$ [Ec. (10.3)]. Si la composición de la disolución se varía a T y P constantes, el factor $e^{-\mu_i^\circ/RT}$ permanece constante y a_i varía proporcionalmente a $e^{\mu_i/RT}$. La actividad a_i es simplemente una medida del potencial químico μ_i en la disolución. Al aumentar μ_i, a_i aumenta. Hemos notado en la Ecuación (4.90) que si añadimos algo de la sustancia i a una disolución a T y P constantes, el potencial químico μ_i debe crecer. Por tanto, la adición de i a T y P constantes debe aumentar la actividad a_i. Al igual que el potencial químico, la actividad a_i da la tendencia de escape de i de la disolución.

Es más conveniente emplear a_i en cálculos numéricos antes que μ_i, ya que (*a*) no podemos determinar valores absolutos de μ_i (sólo valores relativos); (*b*) $\mu_i \to -\infty$ cuando $x_i \to 0$; (*c*) a_i puede compararse con x_i (y γ_i con 1) para medir el grado de no idealidad.

Estados normales para componentes de soluciones no ideales. Para completar las definiciones (10.3) y (10.5) de a_i y γ_i, debemos especificar el estado normal de cada componente de la disolución. Existen dos tipos diferentes de convenios de estado normal usados con la Ecuación (10.6).

Convenio I. Para una disolución donde las fracciones molares de todos los componentes pueden variar en un amplio intervalo, normalmente se usa el Convenio I. El caso más común es una disolución de dos líquidos (por ejemplo, etanol y agua). El estado normal de cada componente i según el Convenio I se toma como el líquido i puro a la presión y temperatura de la disolución:

$$\mu_{\mathrm{I},i}^\circ \equiv \mu_i^*(T, P) \qquad \text{para todos los componentes} \qquad \textbf{(10.7)*}$$

donde el subíndice I indica la elección de estados normales del Convenio I, el superíndice $^\circ$ indica el estado normal, y el * indica la sustancia pura. *El Convenio I es el mismo que el que se usa para disoluciones ideales* (Sec. 9.6).

El valor del potencial químico $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ es claramente independiente de la elección de estado normal. No obstante, el valor de μ_i° depende de la elección del estado normal. Por tanto, $a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT]$ [Ec. (10.3)] depende de esta elección, y $\gamma_i \equiv a_i/x_i$ también dependerá de la elección del estado normal. Usamos el subíndice I para denotar las actividades, los coeficientes de actividad y los potenciales químicos del estado normal según el Convenio I, escribiéndolos como $a_{\mathrm{I},i}$, $\gamma_{\mathrm{I},i}$ y $\mu_{\mathrm{I},i}^\circ$. Una notación alternativa para $\gamma_{\mathrm{I},i}$ es f_i (la cual puede ser confundida con la cantidad de fugacidad, definida en la Sección 10.11).

Dado que el estado normal del Convenio I es el mismo que el estado normal de la disolución ideal, en la ecuación $\mu_i^{\mathrm{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$, μ_i° es igual que $\mu_{\mathrm{I},i}^\circ$ en la ecuación de una disolución no ideal, según el Convenio I, es decir, $\mu_i = \mu_{\mathrm{I},i}^\circ + RT \ln \gamma_{\mathrm{I},i} x_i$. De aquí se deduce que para una disolución ideal $\gamma_{\mathrm{I},i} = 1$. Para una disolución no ideal, *las desviaciones de las* $\gamma_{\mathrm{I},i}$ *con respecto a* 1 *miden las des-*

viaciones del comportamiento de la disolución con respecto al comportamiento de la disolución ideal.

Las Ecuaciones (10.6) y (10.7) dan $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_{\text{L},i} x_i$. Cuando x_i tiende a 1 a T y P constantes, el potencial químico μ_i tiende a μ_i^*, ya que la disolución tiende a i puro. Por tanto, el límite $x_i \longrightarrow 1$ de esta última ecuación es $\mu_i^* = \mu_i^* + RT \ln \gamma_{\text{L},i}$ o $\ln \gamma_{\text{L},i} = 0$ y $\gamma_{\text{L},i} = 1$:

$$\gamma_{\text{L},i} \to 1 \text{ cuando } x_i \to 1 \qquad \text{para cada } i \qquad \textbf{(10.8)*}$$

El coeficiente de actividad según el Convenio I de la especie i tiende a 1 conforme la composición de la disolución tiende a i puro (véase Figura 10.3*a*).

Dado que el estado normal de cada componente de la disolución según el Convenio I es la sustancia pura, las propiedades termodinámicas del estado normal según este convenio para el componente i son iguales a las correspondientes propiedades de i puro. El Convenio I considera todos los componentes de la disolución a un mismo nivel, sin destacar a ninguno de ellos como disolvente. Por consiguiente, el Convenio I se suele denominar **convenio simétrico**.

Convenio II. El Convenio II (también llamado **convenio asimétrico**) se usa cuando se quiere tratar uno de los componentes de la disolución (el *disolvente* A) de una forma diferente a los otros componentes (los *solutos* i). Los casos más comunes son las disoluciones de sólidos o gases en un disolvente líquido.

El estado normal según el Convenio II del disolvente A es A puro en estado líquido a la T y P de la disolución. Con $\mu_{\text{II,A}}^\circ = \mu_{\text{A}}^*(T, P)$, la Ecuación (10.6) se convierte en $\mu_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^* + RT \ln \gamma_{\text{II,A}} x_{\text{A}}$. Tomando el límite de esta ecuación para $x_{\text{A}} \longrightarrow 1$, encontramos [al igual que en (10.8)] que $\gamma_{\text{II,A}} \longrightarrow 1$ cuando $x_{\text{A}} \longrightarrow 1$. Por consiguiente,

$$\mu_{\text{II,A}}^\circ = \mu_{\text{A}}^*(T, P), \qquad \gamma_{\text{II,A}} \to 1 \text{ cuando } x_{\text{A}} \to 1 \qquad \textbf{(10.9)*}$$

Para cada soluto $i \neq \text{A}$, el Convenio II elige el estado normal de forma tal que $\gamma_{\text{II},i}$ tiende a 1 en el límite de dilución infinita:

$$\gamma_{\text{II},i} \to 1 \text{ cuando } x_{\text{A}} \to 1 \qquad \text{para } i \neq \text{A} \qquad \textbf{(10.10)*}$$

Obsérvese que el límite en (10.10) se toma como la fracción molar del *disolvente* x_{A} tendiendo a 1 (y por tanto, $x_i \longrightarrow 0$), que es bastante distinto de (10.8), donde el límite se ha tomado para $x_i \longrightarrow 1$. Elegimos un estado normal según el Convenio II que es consecuente con la Ecuación (10.10) de la siguiente manera. Tomando en (10.6) μ_i igual a μ_i°, obtenemos $0 = RT \ln \gamma_i x_i$, por lo que $\gamma_{\text{II},i} x_i$ debe ser igual a 1 en el estado normal. Cuando x_{A} es próximo a 1, las fracciones molares de los solutos son pequeñas, luego por (10.10) el coeficiente de actividad $\gamma_{\text{II},i}$ es próximo a 1. Elegimos el estado normal de cada soluto i como el estado *ficticio* obtenido como sigue. Pretendemos que el comportamiento de μ_i que se cumple en el límite de dilución infinita (es decir, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$) se mantenga para cualquier valor de x_i, y tomamos el límite $x_i \longrightarrow 1$ (Fig. 9.20). Esto nos da un estado normal ficticio con $\gamma_{\text{II},i} = 1$, $x_i = 1$ y $\mu_i = \mu_i^\circ$. Este estado ficticio se corresponde al soluto i puro en el cual cada molécula de i experimenta las mismas fuerzas intermoleculares que experimentaría en una disolución diluida ideal del disolvente A.

El estado normal del soluto según el Convenio II es el mismo que el usado para solutos en una disolución diluida ideal (Sec. 9.8 y Fig. 9.20), luego las pro-

piedades termodinámicas del estado normal según el Convenio II son las mismas que para solutos de disoluciones diluidas ideales. Por tanto, para cada soluto i, tenemos que [Ecs. (9.67) y (9.68)]

$$\bar{V}^{\circ}_{\mathrm{II},i} = \bar{V}^{\infty}_{i}, \qquad \bar{H}^{\circ}_{\mathrm{II},i} = \bar{H}^{\infty}_{i}, \qquad \bar{S}^{\circ}_{\mathrm{II},i} = (\bar{S}_i + R \ln x_i)^{\infty}$$

donde el superíndice infinito denota el límite de dilución infinita. La ecuación para $\bar{S}^{\circ}_{\mathrm{II},i}$ es válida porque en el límite de dilución infinita la disolución se convierte en diluida ideal y se cumple $\bar{S}_i = \bar{S}^{\circ}_i - R \ln x_i$ [Ec. (9.68)]. Las propiedades del estado normal según el Convenio II para solutos en las que no interviene la entropía son iguales que sus valores de dilución infinita.

Los estados normales según el Convenio II para disolvente y solutos son los mismos que los usados para disoluciones diluidas ideales. Por tanto (por el mismo razonamiento usado anteriormente en el Convenio I y para disoluciones ideales), en una disolución diluida ideal, $\gamma_{\mathrm{II,A}} = 1$ y $\gamma_{\mathrm{II},i} = 1$. *Las desviaciones de* $\gamma_{\mathrm{II,A}}$ *y* $\gamma_{\mathrm{II},i}$ *con respecto a* 1 *miden las desviaciones del comportamiento de la disolución con respecto al comportamiento de disolución diluida ideal.*

> Los conceptos de actividad y coeficiente de actividad fueron introducidos por el químico americano G. N. Lewis. (Recuérdese las estructuras puntuales, la regla del octete y la definición de ácidos y bases de Lewis.) Lewis pasó la primera parte de su carrera en Harvard y en el MIT. En 1912 llegó a ser director del departamento de química en Berkeley (Universidad de California). En 1916 propuso una idea nueva en aquella época: que el enlace químico consiste en un par de electrones compartidos. Midió el valor de $\Delta_f G^{\circ}$ para muchos compuestos y catalogó los datos de energías libres disponibles, llamando la atención de los químicos sobre la utilidad de tales datos. El concepto de magnitudes molares parciales se debe a Lewis. Su libro *Termodinámica*, editado en 1923 (escrito con Merle Randall), hizo que la termodinámica fuese accesible a los químicos. Lewis estaba resentido porque los químicos de Harvard no apreciaron sus primeras ideas especulativas sobre el enlace químico y la naturaleza de la luz, y rechazó en 1929 un nombramiento honorífico de dicha Universidad. Sus últimos años los dedicó a trabajar sobre relatividad y fotoquímica.

Resumen. El potencial químico de un componente i en disolución se expresa en términos de la actividad a_i y del coeficientes de actividad γ_i, donde a_i y γ_i se definen a partir de $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$, donde $a_i = y_i x_i$. El Convenio I toma el estado normal de cada componente en disolución como la sustancia pura a la T y P de la disolución; el coeficiente de actividad del Convenio I mide las desviaciones del comportamiento de disoluciones ideales. El Convenio II utiliza los mismos estados normales que los usados en la disolución diluida ideal, y las desviaciones de los coeficientes de actividad del Convenio II respecto a 1 miden las desviaciones respecto al comportamiento diluido ideal. Considerando que $\gamma_{\mathrm{I},i}$ tiende a 1 cuando x_i tiende a 1, los coeficientes de actividad del Convenio II tienden todos a 1 cuando la fracción molar del disolvente $x_{\mathrm{A}} \to 1$.

10.2 FUNCIONES DE EXCESO

Las propiedades termodinámicas de una disolución de dos líquidos se expresan con frecuencia en términos de funciones de exceso. La *energía de Gibbs de exceso* G^E de una mezcla de líquidos se define como la diferencia entre la energía de Gibbs G

de la disolución y la energía de Gibbs G^{id} de la hipotética disolución ideal de igual composición y a idénticas T y P que la disolución real: $G^E \equiv G - G^{id}$. Las restantes propiedades de exceso tienen definiciones parecidas:

$$G^E \equiv G - G^{id}, \quad H^E \equiv H - H^{id}, \quad S^E \equiv S - S^{id}, \quad V^E \equiv V - V^{id} \qquad (10.11)$$

Restando $G^{id} = H^{id} - TS^{id}$ a $G = H - TS$ obtenemos $G^E = H^E - TS^E$.

Tenemos que $G = \Sigma_i n_i \mu_i = \Sigma_i n_i(\mu_i^* + RT \ln \gamma_{I,i} x_i)$ [Ecs. (9.23), (10.6) y (10.7)] y (dado que en una disolución ideal $\gamma_{I,i} = 1$) $G^{id} = \Sigma_i n_i(\mu_i^* + RT \ln x_i)$. Restando resulta

$$G - G^{id} = G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_{I,i} \qquad (10.12)$$

de forma que G^E puede calcularse a partir de los coeficientes de actividad. A la inversa, si G^E es conocido como función de la composición, los coeficientes de actividad pueden calcularse a partir de G^E (véase Problema 10.4).

Las funciones de exceso están relacionadas con las magnitudes de mezcla. Tenemos que

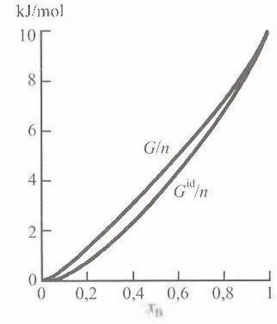
$$G^E \equiv G - G^{id} = G - G^{id} + G^* - G^* = G - G^* - (G^{id} - G^*)$$
$$G^E = \Delta_{mez}G - \Delta_{mez}G^{id}$$

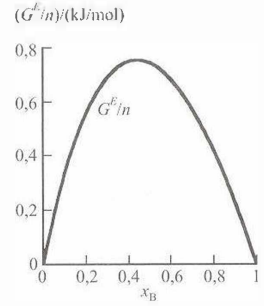
Las mismas relaciones se cumplen para otras magnitudes de exceso, y (dado que $\Delta_{mez}H^{id} = 0$ y $\Delta_{mez}V^{id} = 0$)

$$G^E = \Delta_{mez}G - \Delta_{mez}G^{id}, \qquad S^E = \Delta_{mez}S - \Delta_{mez}S^{id},$$
$$H^E = \Delta_{mez}H, \qquad V^E = \Delta_{mez}V$$

donde $\Delta_{mez}G^{id}$ y $\Delta_{mez}S^{id}$ vienen dados por (9.44) y (9.46), respectivamente.

La Figura 10.1 muestra curvas típicas de G, G^{id}, $\Delta_{mez}G$, $\Delta_{mez}G^{id}$ y G^E frente a la composición a T y P constantes para disoluciones de dos líquidos B y C que presentan desviaciones positivas de la idealidad. Al dibujar las curvas, se ha supuesto arbitrariamente que $G_{m,C} = 0$ y que $G_{m,B} = 10$ kJ/mol.





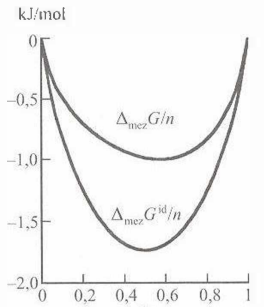


FIGURA 10.1
Curvas típicas de G, G^E y $\Delta_{mez}G$ a 25 °C para dos líquidos que presentan desviaciones positivas respecto de la idealidad. G^{id} y $\Delta_{mez}G^{id}$ son las magnitudes correspondientes a disoluciones ideales. Naturalmente, $G^E_{id} = 0$. El número total de moles es n.

10.3 DETERMINACIÓN DE ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

El formalismo de la Sección 10.1 no nos conduce a nada si no somos capaces de determinar los coeficientes de actividad. Una vez éstos son conocidos, los potenciales químicos μ_i también son conocidos, ya que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$ [Ec. (10.6)]. A partir de los potenciales químicos, se pueden calcular las restantes propiedades termodinámicas.

Normalmente, los coeficientes de actividad se calculan a partir de datos de equilibrio de fases, sobre todo a partir de medidas de presiones de vapor. La condición de equilibrio entre una disolución y su vapor es que para cada especie i el potencial químico μ_i en la disolución debe ser igual al potencial μ_i^v de i en la fase vapor. Supondremos que el vapor en equilibrio con la disolución se comporta como una mezcla de gases ideales. Las desviaciones con respecto al comportamiento ideal son normalmente mucho menores en gases que en líquidos. (Véase

la Sección 10.11 para la consideración de no idealidad del gas.) Dado que μ_i^v depende de la presión parcial de vapor P_i y μ_i depende de γ_i, la medida de P_i permite determinar el coeficiente γ_i. La presión parcial P_i nos permite ver la tendencia del componente i a escapar de la disolución.

Convenio I. Supongamos que queremos obtener las actividades $a_{\mathrm{I},i}$ y los coeficientes de actividad del Convenio I. Recuérdese que para una disolución ideal partimos de $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i^l$ y obtuvimos la ley de Raoult $P_i = x_i^l P_i^*$ (Sec. 9.6). Para una disolución real, la actividad reemplaza a la fracción molar en μ_i, con lo cual $\mu_i = \mu_{\mathrm{I},i}^\circ + RT \ln a_{\mathrm{I},i}$. Además, los estados normales del Convenio I son los mismos que para disoluciones ideales, por lo que μ_i° tiene el mismo significado en ambas expresiones de μ_i. Por tanto, los mismos pasos que nos condujeron a la ley de Raoult $P_i = x_i^l P_i^*$ en la Sección 9.6 nos darán para una disolución no ideal

$$P_i = a_{\mathrm{I},i} P_i^* \qquad \text{vapor ideal, } P \text{ pequeña} \qquad \textbf{(10.13)*}$$

Por tanto, $a_{\mathrm{I},i} = P_i/P_i^*$, donde P_i es la presión parcial de equilibrio de i sobre la disolución y P_i^* es la presión de vapor de i puro a la temperatura de la disolución.

A una temperatura dada, P_i^* es una constante, luego (10.13) muestra que la actividad $a_{\mathrm{I},i}$ de una sustancia en disolución es directamente proporcional a la presión de vapor P_i de la disolución. Por tanto, una representación de P_i frente a x_i^l es, salvo por un factor de escala, la misma que una representación de $a_{\mathrm{I},i}$ frente a x_i^l. La Figura 9.21*a* representa P_{ac} y P_{cl} frente a x_{cl}^l para disoluciones de acetona-cloroformo a 35 °C. Para cambiar estas representaciones a representaciones de la actividad, dividimos P_{ac} por P_{ac}^* (que es constante) y P_{cl} por P_{cl}^*, ya que $a_{\mathrm{I,ac}} = P_{\mathrm{ac}}/P_{\mathrm{ac}}^*$ y $a_{\mathrm{I,cl}} = P_{\mathrm{cl}}/P_{\mathrm{cl}}^*$. La Figura 10.2 muestra las curvas de actividad resultantes, que tienen los mismos perfiles que las curvas de presión de vapor de la Figura 9.21*a*. Las curvas de la Figura 10.2 están de acuerdo con el hecho de que a_i debe crecer con x_i (Sec. 10.1). Las líneas a trazos de la Figura 10.2 muestran las actividades hipotéticas de disolución ideal $a_i^{\mathrm{id}} = x_i$.

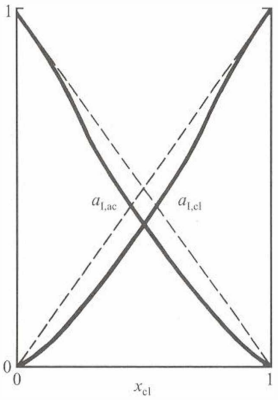


FIGURA 10.2
Actividades según el Convenio I frente a la composición en disoluciones de acetona-cloroformo a 35 °C. Las líneas punteadas corresponden a la disolución ideal.

Puesto que $a_{\mathrm{I},i} = \gamma_{\mathrm{I},i} x_i$, la Ecuación (10.13) se convierte en

$$P_i = \gamma_{\mathrm{I},i} x_i^l P_i^* \qquad \text{o} \qquad x_i^v P = \gamma_{\mathrm{I},i} x_i^l P_i^* \qquad (10.14)$$

donde x_i^l es la fracción molar de i en la disolución líquida (o sólida), x_i^v es la fracción molar en el vapor de la disolución y P es la presión de vapor de la disolución. Para calcular $a_{\mathrm{I},i}$ y $\gamma_{\mathrm{I},i}$, medimos la presión de vapor de la disolución y analizamos el vapor y el líquido para obtener x_i^v y x_i^l. Para una disolución de dos componentes, la composición del vapor puede ser determinada condensando una porción del gas, midiendo su densidad o su índice de refracción y comparando los valores obtenidos con los valores de disoluciones de composición conocida. La Ecuación (10.14) es la ley de Raoult modificada para incluir la no idealidad de la disolución.

Dado que la presión parcial P_i^{id} sobre una disolución ideal viene dada por la ley de Raoult como $P_i^{\mathrm{id}} = x_i^l P_i^*$, la Ecuación (10.14) puede escribirse como $\gamma_{\mathrm{I},i} = P_i/P_i^{\mathrm{id}}$. El coeficiente de actividad del Convenio I es la razón entre la presión parcial de vapor verdadera y la presión parcial de vapor si la disolución fuera ideal. Si el componente i presenta una desviación positiva (Sec. 9.8) con respecto al comportamiento ideal ($P_i > P_i^{\mathrm{id}}$), entonces el coeficiente de actividad $\gamma_{\mathrm{I},i}$ es mayor que 1. Una desviación negativa de la idealidad ($P_i < P_i^{\mathrm{id}}$) significa que $\gamma_{\mathrm{I},i} < 1$. En la Figura 9.21*a*, γ_{I} para la acetona y γ_{I} para el cloroformo son menores

que 1 para todas las composiciones de la disolución. En la Figura 9.21*b*, los $\gamma_{I,i}$ son mayores que 1.

A partir de (10.6) y (10.1), obsérvese que tener los valores de γ_I menores que 1 significa que los potenciales químicos son menores que los correspondientes potenciales químicos de la disolución ideal μ^{id}. Por tanto, G (que es igual que $\Sigma_i n_i \mu_i$) es menor que G^{id} y la disolución real es más estable que la disolución ideal correspondiente. Las desviaciones negativas significan que los componentes de la disolución presentan afinidad entre sí y tienen una menor tendencia a escapar los unos de los otros por vaporización que en la disolución ideal, en la cual los componentes tienen la misma atracción tanto para moléculas de su especie como para otras de especie distinta. Las disoluciones con desviaciones positivas son menos estables que las disoluciones ideales correspondientes. Si las desviaciones positivas son lo suficientemente grandes, la disolución se separará en dos fases líquidas cuyas composiciones diferirán la una de la otra y cuya G total es menor que la de la disolución (miscibilidad parcial; Sección 12.7).

EJEMPLO 10.1

Coeficientes de actividad del Convenio I

Para disoluciones de acetona (ac) y cloroformo (cl) a 35,2 °C, las presiones de vapor P y las fracciones molares de acetona en la fase vapor x^v_{ac} se dan en la Tabla 10.1 como funciones de la fracción molar de la acetona en la fase líquida, x^l_{ac}. (Estos datos se representan en la Figura 9.21.) (*a*) Calcule los coeficientes de actividad según el Convenio I en estas disoluciones. (*b*) Calcular $\Delta_{mez}G$ cuando se mezclan 0,200 moles de acetona y 0,800 moles de cloroformo a 35,2 °C y 1 bar.

(*a*) Para $x^l_{ac} = 0{,}0821$, la Ecuación (10.14) da

$$\gamma_{I,ac} = \frac{x^v_{ac}P}{x^l_{ac}P^*_{ac}} = \frac{0{,}0500(279{,}5 \text{ torr})}{0{,}0821(344{,}5 \text{ torr})} = 0{,}494$$

$$\gamma_{I,cl} = \frac{x^v_{cl}P}{x^l_{cl}P^*_{cl}} = \frac{0{,}9500(279{,}5 \text{ torr})}{0{,}9179(293 \text{ torr})} = 0{,}987$$

Tratando de manera similar los restantes datos y usando (10.8), obtenemos:

x_{ac}	0	0,082	0,200	0,336	0,506	0,709	0,815	0,940	1
$\gamma_{I,ac}$		0,494	0,544	0,682	0,824	0,943	0,981	0,997	1
$\gamma_{I,cl}$	1	0,987	0,957	0,875	0,772	0,649	0,588	0,536	
x_{cl}	1	0,918	0,800	0,664	0,494	0,291	0,185	0,060	0

La Figura 10.3*a* muestra los coeficientes de actividad γ_I como funciones de la composición de la disolución.

(*b*) La mezcla es a 1 bar, mientras que a $x_{ac} = 0{,}200$, la disolución se encuentra a una presión de 262 torr (su presión de vapor), y los γ_I son los

correspondientes a esta presión. No obstante, en disoluciones líquidas, los coeficientes de actividad (igual que los potenciales químicos) cambian muy despacio con la presión, y el efecto de este cambio de presión sobre los γ_I puede ignorarse. Tenemos que

$$\Delta_{mez}G = G - G^* = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^*) = \sum_i n_i(\mu_{I,i}^\circ + RT \ln \gamma_{I,i}x_i - \mu_i^*)$$

$$\Delta_{mez}G = \sum_i n_i\, RT \ln \gamma_{I,i}x_i$$

ya que $\mu_{I,i}^\circ = \mu_i^*$ [Ec. (10.7)]. Luego

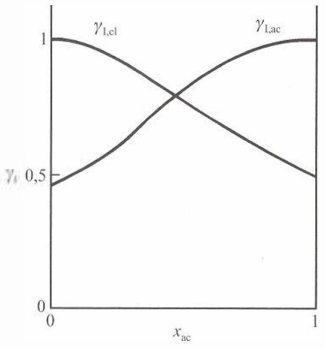
$$\Delta_{mez}G = [8{,}314 \text{ J/(mol K)}](308{,}4 \text{ K}) \times \{(0{,}200 \text{ mol}) \ln [(0{,}544)(0{,}200)] + \\ + (0{,}800 \text{ mol}) \ln [(0{,}957)(0{,}800)]\} = -1685 \text{ J}$$

EJERCICIO. Para una disolución de acetona-cloroformo a 35,2 °C con $x'_{ac} = 0{,}4188$, emplee la Tabla 10.1 para calcular $\gamma_{I,ac}$ y $\gamma_{I,cl}$. Calcule $\Delta_{mez}G$ cuando se mezclan 0,4188 moles de acetona y 0,5812 moles de cloroformo a 35,2 °C y 1 bar. (*Respuesta*: 0,751, 0,820, −2347 J.)

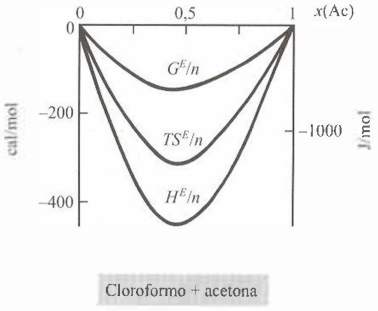
TABLA 10.1

Presiones de vapor y composiciones para disoluciones de acetona-cloroformo a 35,2 °C

x'_{ac}	x''_{ac}	P/torr	x'_{ac}	x''_{ac}	P/torr
0,0000	0,0000	293	0,6034	0,6868	267
0,0821	0,0500	279,5	0,7090	0,8062	286
0,2003	0,1434	262	0,8147	0,8961	307
0,3365	0,3171	249	0,9397	0,9715	332
0,4188	0,4368	248	1,0000	1,0000	344,5
0,5061	0,5625	255			



(*a*)



(*b*)

FIGURA 10.3
Propiedades de las disoluciones de acetona-cloroformo a 35 °C. (*a*) Coeficientes de actividad según el Convenio I. (*b*) Funciones de exceso (n es el número de moles totales).

A partir de los coeficientes de actividad calculados en este ejemplo, podemos calcular las energías de Gibbs molares parciales relativas (Fig. 9.11) en las disoluciones usando $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \gamma_{I,i} x_i$.

Si aplicamos $P_i = \gamma_{I,i} x_i P_i^*$ en la ecuación de $\Delta_{mez}G$ a este ejemplo, se obtiene $\Delta_{mez}G = \Sigma_i n_i RT \ln (P_i/P_i^*)$. Esta ecuación (dada previamente en el Problema 9.62) permite calcular $\Delta_{mez}G$ directamente a partir de datos de presiones de vapor (Sec. 9.3).

Las grandes desviaciones negativas de γ_I respecto de 1 en el ejemplo anterior (y las correspondientes desviaciones negativas de la ley de Raoult en la Figura 9.21*a*) indican grandes desviaciones con respecto al comportamiento de disolución ideal. Esta desviación es debida al enlace de hidrógeno entre la acetona y el cloroformo, según $Cl_3C—H \cdots O{=}C(CH_3)_2$. Espectros de resonancia magnética nuclear de las disoluciones de acetona y cloroformo aportan evidencia de este enlace de hidrógeno [véanse C. M. Huggins et al., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1244 (1955); A. Apelblat et al., *Fluid Phase Equilibria,* **4**, 229 (1980).] El enlace de hidrógeno hace que la atracción intermolecular acetona-cloroformo sea más fuerte que la de las interacciones acetona-acetona y cloroformo-cloroformo. Por tanto, $\Delta_{mez}H$ es negativo, menor que el valor de cero para la formación de la disolución ideal. El enlace de hidrógeno ocasiona un mayor grado de orden en la mezcla, haciendo que $\Delta_{mez}S$ sea menor que para la formación de una disolución ideal. El efecto de la entalpía tiene un peso mayor que el de la entropía, y $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\Delta_{mez}S$ es menor que $\Delta_{mez}G$ correspondiente a la formación de una disolución ideal. La Figura 10.3*b* muestra H^E/n, TS^E/n y G^E/n para disoluciones de acetona-cloroformo a 35 °C, donde las magnitudes de exceso son (Sec. 10.2) $H^E = \Delta_{mez}H$, $S^E = \Delta_{mez}S - \Delta_{mez}S^{id}$ y $G^E = \Delta_{mez}G - \Delta_{mez}G^{id}$.

Tanto los efectos de la energía ($\Delta_{mez}H$) como los de la entropía ($\Delta_{mez}S$) contribuyen a las desviaciones del comportamiento de la disolución con respecto al comportamiento ideal. En ocasiones, el efecto de la entropía es mayor que el de la energía. Por ejemplo, para una disolución de 0,5 moles de etanol y 0,5 moles de agua a 25 °C, $H^E = \Delta_{mez}H$ es negativo ($\Delta_{mez}H = -400$ J/mol), pero TS^E es mucho más negativo que H^E ($TS^E = -1200$ J/mol), así que $G^E = H^E - TS^E$ es altamente positivo. En consecuencia, la disolución es menos estable que la correspondiente disolución ideal. Esta disolución muestra desviaciones positivas con respecto al comportamiento ideal, a pesar de que la mezcla es exotérmica.

Convenio II. Supongamos ahora que queremos usar coeficientes de actividad del Convenio II. Los estados normales según este convenio son los mismos que los de la disolución diluida ideal. Mientras que en una disolución diluida ideal $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$, en una no ideal $\mu_i = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln a_{II,i}$. Por tanto, siguiendo exactamente los mismos pasos que condujeron a la ley de Henry $P_i = K_i x_i^I$ [Ec. (9.63)] para los solutos y a la ley de Raoult [Ec. (9.64)] para el disolvente, dan lugar a formas modificadas de estas leyes con las fracciones molares sustituidas por las actividades del Convenio II. Por tanto, las presiones de vapor de cualquier disolución son:

$$P_i = K_i a_{II,i} = K_i \gamma_{II,i} x_i^I \qquad \text{para } i \neq \text{A, vapor ideal} \qquad (10.15)$$

$$P_A = a_{II,A} P_A^* = \gamma_{II,A} x_A^I P_A^* \qquad \text{vapor ideal, } P \text{ pequeña} \qquad (10.16)$$

donde A es el disolvente. Para aplicar (10.15), necesitamos la constante de la ley de Henry K_i. Ésta puede ser determinada a través de medidas en disoluciones muy

diluidas, en las cuales $\gamma_{\mathrm{II},i} = 1$. Por tanto, las medidas de presión de vapor nos dan las actividades y coeficientes de actividad del Convenio II. Las Ecuaciones (10.15) y (10.16) dan $\gamma_{\mathrm{II},i} = P_i/P_i^{\mathrm{dil\text{-}id}}$ y $\gamma_{\mathrm{II,A}} = P_\mathrm{A}/P_\mathrm{A}^{\mathrm{dil\text{-}id}}$, donde dil-id significa diluida ideal.

EJEMPLO 10.2

Coeficientes de actividad del Convenio II

Utilizando el Convenio II, calcule los coeficientes de actividad de disoluciones de acetona-cloroformo a 35,2 °C, tomando la acetona como disolvente. Utilice la Tabla 10.1.

Normalmente, se debería usar el Convenio I para las disoluciones de acetona-cloroformo, pero con propósitos ilustrativos usaremos el Convenio II. La Ecuación (10.16) para el coeficiente de actividad del disolvente según el Convenio II, $\gamma_{\mathrm{II,A}}$ es igual que la Ecuación (10.14) del Convenio I, luego $\gamma_{\mathrm{II,A}} = \gamma_{\mathrm{I,A}}$. Dado que la acetona ha sido designada como disolvente, tenemos que $\gamma_{\mathrm{II,ac}} = \gamma_{\mathrm{I,ac}}$. Los valores de $\gamma_{\mathrm{I,ac}}$ fueron calculados en el Ejemplo 10.1.

Para el soluto cloroformo, la Ecuación (10.15) nos da $\gamma_{\mathrm{II,cl}} = P_\mathrm{cl}/K_\mathrm{cl}x_\mathrm{cl}^l$. Necesitamos la constante de Henry K_cl. En la Figura 9.21*a*, la línea punteada que muestra la ley de Henry para el cloroformo intersecta al eje de la derecha a 145 torr, y este valor es K_cl en la acetona. (Un valor más exacto de K_cl puede encontrarse representando $P_\mathrm{cl}/x_\mathrm{cl}^l$ frente a x_cl^l y extrapolando a $x_\mathrm{cl}^l = 0$. Véase también el Problema 10.10.) Los datos de la Tabla 10.1 y $K_\mathrm{cl} = 145$ torr nos permiten calcular $\gamma_{\mathrm{II,cl}}$. Puede ahorrarse tiempo teniendo en cuenta que $\gamma_{\mathrm{I},i} = P_i/x_i^l P_i^*$, de forma que $\gamma_{\mathrm{II},i}/\gamma_{\mathrm{I},i} = (P_i/K_i x_i^l) \div (P_i/x_i^l P_i^*) = P_i^*/K_i = (293 \text{ torr})/(145 \text{ torr}) = 2{,}02$. Por tanto, $\gamma_{\mathrm{II,cl}} = 2{,}02\gamma_{\mathrm{I,cl}}$. Usando los valores de $\gamma_{\mathrm{II,cl}}$ del Ejemplo 10.1 y la Ecuación (10.10), obtenemos:

x_ac	0	0,082	0,200	0,336	0,506	0,709	0,815	0,940	1
$\gamma_{\mathrm{II,cl}}$	2,02	1,99	1,93	1,77	1,56	1,31	1,19	1,08	1
$x_{\mathrm{II,ac}}$		0,494	0,544	0,682	0,824	0,943	0,981	0,997	1

Los γ_II se representan en la Figura 10.4. Ambos γ_II tienden a 1 cuando la fracción molar del disolvente $x_\mathrm{ac} \to 1$, mientras que $\gamma_{\mathrm{I,cl}} \to 1$ cuando $x_\mathrm{cl} \to 1$ y $\gamma_{\mathrm{I,ac}} \to 1$ cuando $x_\mathrm{ac} \to 1$. (Fig. 10.3*a*).

EJERCICIO. Utilice la Tabla 10.1 para calcular $\gamma_{\mathrm{II,ac}}$ y $\gamma_{\mathrm{II,cl}}$ en una disolución de acetona-cloroformo a 35,2 °C con $x_\mathrm{ac}^l = 0{,}4188$ si se considera la acetona como el disolvente. (*Respuesta*: 0,751, $1{,}65_6$.)

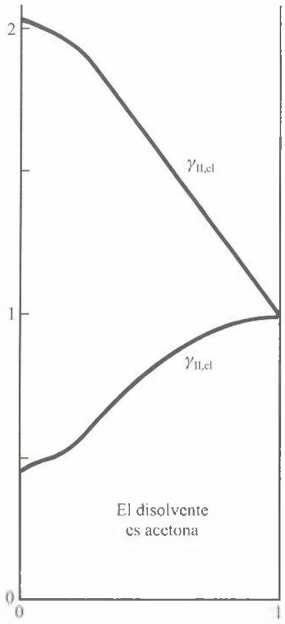


FIGURA 10.4
Coeficientes de actividad frente a la composición según el Convenio II para disoluciones de acetona-cloroformo a 35 °C, tomando la acetona como disolvente.

Fíjese que $\gamma_{\mathrm{II,cl}} > 1$ con acetona como disolvente, mientras que $\gamma_{\mathrm{I,cl}} < 1$ (Fig. 10.3*a*). Esto se corresponde con el hecho de que P_cl en la Figura 9.21*a* es menor que la presión parcial que la correspondería según la ley de Raoult, marcada por la línea a trazos (disolución ideal), y que P_cl es mayor que la presión parcial correspondiente a la ley de Henry (disolución diluida ideal). γ_I mide las desviaciones con respecto al comportamiento de disolución diluida; γ_II mide las desviaciones con respecto al comportamiento de disolución diluida ideal.

Dado que $\gamma_{\text{II,cl}} > 1$ y $\gamma_{\text{II,ac}} < 1$ para la acetona como disolvente, en la Ecuación (10.6) μ_{cl} es mayor que $\mu_{\text{cl}}^{\text{dil-id}}$, el potencial químico del cloroformo en una hipotética disolución diluida ideal de la misma composición, y $\mu_{\text{ac}} < \mu_{\text{ac}}^{\text{dil-id}}$. En una hipotética disolución diluida ideal, las moléculas de cloroformo interaccionan únicamente con el disolvente acetona, y esta es una interacción favorable debido al enlace de hidrógeno discutido anteriormente. En la disolución real, las moléculas de $CHCl_3$ también interaccionan con otras moléculas $CHCl_3$, que no es tan favorable como la interacción con las moléculas de acetona; esto aumenta μ_{cl} por encima de $\mu_{\text{cl}}^{\text{dil-id}}$. En una disolución diluida ideal, la interacción del disolvente acetona con el soluto cloroformo tiene un efecto insignificante sobre $\mu_{\text{ac}}^{\text{dil-id}}$. En la disolución real, en cambio, la interacción acetona-cloroformo es importante, y dado que esta interacción es favorable, μ_{ac} es menor que $\mu_{\text{ac}}^{\text{dil-id}}$.

La ecuación de Gibbs-Duhem. Los coeficientes de actividad de solutos no volátiles pueden determinarse a partir de datos de presiones de vapor usando la ecuación de Gibbs-Duhem, que deducimos a continuación. Tomando la diferencial total de $G = \Sigma_i n_i \mu_i$ [Ec. (9.23)], encontramos que G cambia en cualquier proceso infinitesimal (incluyendo procesos en los que varíen las cantidades de los componentes de la disolución) según la siguiente relación:

$$dG = d\sum_i n_i\mu_i = \sum_i d(n_i\mu_i) = \sum_i (n_i\, d\mu_i + \mu_i\, dn_i) = \sum_i n_i\, d\mu_i + \sum_i \mu_i\, dn_i$$

Usando $dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\, dn_i$ [Ec. (4.73)], obtenemos

$$-S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\, dn_i = \sum_i n_i\, d\mu_i + \sum_i \mu_i\, dn_i$$

$$\sum_i n_i\, d\mu_i + S\,dT - V\,dP = 0 \qquad (10.17)$$

Esta es la **ecuación de Gibbs-Duhem**. Su aplicación más corriente está en los procesos a T y P constantes ($dT = 0 = dP$), donde se convierte en

$$\sum_i n_i\, d\mu_i \equiv \sum_i n_i\, d\bar{G}_i = 0 \qquad T,\ P \text{ constantes} \qquad (10.18)$$

La Ecuación (10.18) puede ser generalizada a cualquier magnitud molar parcial de la siguiente manera. Si Y es una propiedad extensiva de una disolución, entonces $Y = \Sigma_i n_i \bar{Y}_i$ [Ec. (9.26)] y $dY = \Sigma_i n_i\, d\bar{Y}_i + \Sigma_i \bar{Y}_i\, dn_i$. La Ecuación (9.25) con $dT = 0 = dP$ es $dY = \Sigma_i \bar{Y}_i\, dn_i$. Igualando estas dos expresiones de dY, obtenemos

$$\sum_i n_i\, d\bar{Y}_i = 0 \qquad \text{o} \qquad \sum_i x_i\, d\bar{Y}_i = 0 \qquad T,\ P \text{ constantes} \qquad (10.19)$$

donde la fórmula en la que aparecen las fracciones molares x_i se obtiene dividiendo por el número total de moles en la disolución. La ecuación de Gibbs-Duhem (10.19) muestra que los valores de $\bar{Y}_i$ no son todos independientes. Conociendo $C - 1$ valores de $\bar{Y}_i$ como funciones de la composición de una disolu-

ción de C componentes, podemos integrar (10.19) para encontrar el valor de $\bar{Y}_i$ restante.

Para una disolución de dos componentes, la Ecuación (10.19), con $Y = V$ (el volumen), se escribe $x_A\, d\bar{V}_A + x_B\, d\bar{V}_B = 0$ o $d\bar{V}_A = -(x_B/x_A)\, d\bar{V}_B$ a T y P constantes. Por tanto, $d\bar{V}_A$ y $d\bar{V}_B$ deben tener signos opuestos, al igual que en la Figura 9.9. De manera similar, $d\mu_A$ y $d\mu_B$ deben tener signos opuestos cuando la composición de la disolución cambia a T y P constantes.

Coeficientes de actividad de solutos no volátiles. Para una disolución de un sólido en un disolvente líquido, la presión parcial de vapor del soluto sobre la disolución es en general demasiado pequeña como para poder ser medida, y no puede usarse para calcular el coeficiente de actividad del soluto. Midiendo la presión de vapor sobre la disolución en función de la composición obtenemos P_A, la presión parcial del disolvente, lo que nos permite calcular el coeficiente de actividad del disolvente γ_A en función de la composición de la disolución. Entonces usamos la ecuación de Gibbs-Duhem integrada para encontrar el coeficiente de actividad del soluto, γ_B.

Tras dividir la ecuación de Gibbs-Duhem por $n_A + n_B$, la Ecuación (10.18) resulta

$$x_A\, d\mu_A + x_B\, d\mu_B = 0 \qquad T,\ P \text{ constantes} \tag{10.20}$$

De (10.6) obtenemos que $\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A$ y

$$d\mu_A = RT\, d \ln \gamma_A + (RT/x_A)\, dx_A \qquad T,\ P \text{ constantes}$$

De manera similar, $d\mu_B = RT\, d \ln \gamma_B + (RT/x_B)\, dx_B$ a T y P constantes. Sustituyendo $d\mu_A$ y $d\mu_B$ en (10.20), obtenemos, tras dividir por RT:

$$x_A\, d \ln \gamma_A + dx_A + x_B\, d \ln \gamma_B + dx_B = 0 \qquad T \text{ y } P \text{ constantes}$$

Puesto que $x_A + x_B = 1$, tenemos que $dx_A + dx_B = 0$, con lo cual la última ecuación se convierte en

$$d \ln \gamma_B = -(x_A/x_B) d \ln \gamma_A \qquad T,\ P \text{ constantes} \tag{10.21}$$

Integrando entre los estados 1 y 2 y empleando el Convenio II, obtenemos

$$\ln \gamma_{\text{II,B},2} - \ln \gamma_{\text{II,B},1} = -\int_1^2 \frac{x_A}{1 - x_A}\, d \ln \gamma_{\text{II,A}} \qquad T,\ P \text{ constantes} \tag{10.22}$$

Sea el estado 1 el disolvente A puro. Entonces, $\gamma_{\text{II,B},1} = 1$ [Ec. (10.10)] y $\ln \gamma_{\text{II,B},1} = 0$. Representamos $x_A/(1 - x_A)$ frente a $\ln \gamma_{\text{II,A}}$. El área bajo la curva entre $x_A = 1$ y $x_A = x_{A,2}$ da $-\ln \gamma_{\text{II,B},2}$. A pesar de que el integrando $x_A/(1 - x_A) \to \infty$ cuando $x_A \to 1$, el área bajo la curva es finita; sin embargo el infinito hace complicado evaluar con precisión la integral gráficamente en (10.22). Una forma adecuada para evitar este valor se analiza posteriormente en la Ecuación (10.59). [La Ecuación (10.22) se usa para una disolución de dos componentes. Sorprendentemente, si los datos de coeficientes de actividad para un componente de una disolución de multicomponentes están disponibles en todo el rango de composiciones, podemos encontrar los coeficientes de actividad del resto de componentes; véase *Pitzer* (1995), págs. 220, 250, 300.]

Algunos coeficientes de actividad para disoluciones acuosas de sacarosa a 25 °C calculadas a partir de medidas de presiones de vapor y usando la ecuación de Gibbs-Duhem son:

$x(H_2O)$	0,999	0,995	0,980	0,960	0,930	0,900
$\gamma_{II}(H_2O)$	1,0000	0,9999	0,998	0,990	0,968	0,939
$\gamma_{II}(C_{12}H_{22}O_{11})$	1,009	1,047	1,231	1,58	2,31	3,23

Fíjese en la Ecuación (10.21) que $\gamma_{II,sacarosa}$ debe crecer cuando γ_{II,H_2O} decrezca a T y P constantes. Debido al gran tamaño de la molécula de sacarosa (con un peso molecular de 342) comparado con el de la molécula de agua, los valores de las fracciones molares podrían hacer pensar que la disolución es más diluida de lo que lo es realmente. Por ejemplo, en una disolución acuosa de sacarosa con x(sacarosa) = 0,10, el 62% de los átomos se encuentran en moléculas de sacarosa, y la disolución es extremadamente concentrada. Aunque sólo una de cada diez moléculas es de sacarosa, el gran tamaño de estas moléculas hace que sea muy posible que cada molécula de sacarosa se encuentre próxima a otras moléculas de sacarosa, y por tanto, $\gamma_{II,sacarosa}$ se aleja mucho de 1.

Las disoluciones acuosas de sacarosa tienen $\gamma_{II,i} > 1$ y $\gamma_{II,A} < 1$. Usando el mismo razonamiento que en las disoluciones de acetona-cloroformo, concluimos que las interacciones sacarosa-H_2O son más favorables que las interacciones sacarosa-sacarosa.

Otros métodos para calcular coeficientes de actividad. Algunas otras propiedades de equilibrio de fases que pueden emplearse para calcular coeficientes de actividad son los puntos de congelación de disoluciones (Sec. 12.3) y las presiones osmóticas de disoluciones (Sec. 12.4). Los coeficientes de actividad de electrólitos en disolución pueden calcularse a partir de datos de celdas galvánicas (Sec. 14.10).

En procesos industriales, a menudo se separan mezclas líquidas en sus componentes puros por destilación. El diseño eficiente de los aparatos de destilación requiere un conocimiento de las presiones parciales de vapor de los componentes de la mezcla, que a su vez requiere conocer sus coeficientes de actividad. Por consiguiente, los ingenieros químicos han desarrollado varios métodos para estimar coeficientes de actividad partiendo de pocos datos; véanse la Sección 10.5 y *Reid, Prausnitz y Poling*, cap. 8.

10.4

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN LAS ESCALAS DE MOLARIDAD Y CONCENTRACIÓN MOLAR

Hasta ahora, en este capítulo hemos expresado la composición de las disoluciones en fracciones molares y hemos escrito el potencial químico de cada soluto i como

$$\mu_i = \mu^\circ_{II,i} + RT \ln \gamma_{II,i} x_i \qquad \text{donde } \gamma_{II,i} \to 1 \text{ cuando } x_A \to 1 \qquad (10.23)$$

donde A es el disolvente. No obstante, para disoluciones de sólidos o gases en un líquido, los potenciales químicos de los solutos suelen expresarse en términos de molalidades. La molalidad del soluto i es $m_i = n_i/n_A M_A$ [Ec. (9.3)]. La división del numerador y el denominador por n_{tot} da $m_i = x_i/x_A M_A$ y $x_i = m_i x_A M_A$. La expresión para μ_i se convierte en

$$\mu_i = \mu_{\text{II},i}^\circ + RT \ln (\gamma_{\text{II},i} m_i x_A M_A m^\circ/m^\circ)$$

$$\mu_i = \mu_{\text{II},i}^\circ + RT \ln (M_A m^\circ) + RT \ln (x_A \gamma_{\text{II},i} m_i/m^\circ)$$

donde para mantener las ecuaciones dimensionalmente correctas, el argumento del logaritmo se ha multiplicado y dividido por m°, donde m° se define como $m^\circ \equiv 1$ mol/kg. Solamente podemos tomar el logaritmo de una cantidad adimensional. La cantidad $M_A m^\circ$ es adimensional. Por ejemplo, para H_2O, $M_A m^\circ =$ $= (18 \text{ g/mol}) \times (1 \text{ mol/kg}) = 0.018$.

Definimos ahora $\mu_{m,i}^\circ$ y $\gamma_{m,i}$ como

$$\mu_{m,i}^\circ \equiv \mu_{\text{II},i}^\circ + RT \ln (M_A m^\circ), \qquad \gamma_{m,i} \equiv x_A \gamma_{\text{II},i} \tag{10.24}$$

Con estas definiciones, μ_i se convierte en

$$\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ), \qquad m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}, \qquad i \neq \text{A} \quad \textbf{(10.25)*}$$

$$\gamma_{m,i} \to 1 \text{ cuando } x_A \to 1 \tag{10.26}$$

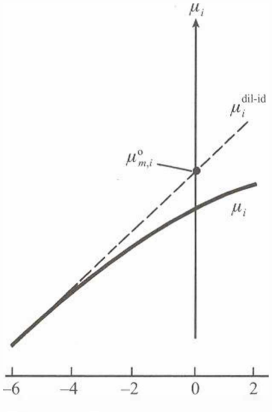


FIGURA 10.5
Potencial químico μ_i de un soluto no electrolítico representado frente a $\ln (m_i/m^\circ)$. La línea a trazos extrapola el comportamiento de disolución diluida ideal a molalidades más altas. El estado normal del soluto corresponde al punto sobre la línea a trazos donde $m_i = m^\circ = 1$ mol/kg y $\ln (m_i/m^\circ) = 0$.

donde el comportamiento límite de $\gamma_{m,i}$ se deduce de (10.24) y (10.10). La motivación para adoptar las definiciones de (10.24) es obtener una expresión de μ_i en función de m_i que tenga la misma forma que la expresión de μ_i en función de x_i. Nótese la similitud entre (10.25) y (10.23). Llamamos a $\gamma_{m,i}$ el **coeficiente de actividad en la escala de molalidades** del soluto i y a $\mu_{m,i}^\circ$ el potencial químico del estado normal de i en la escala de molalidades. Dado que $\mu_{\text{II},i}^\circ$ en (10.24) es función solamente de T y P, $\mu_{m,i}^\circ$ es función solamente de T y P.

¿Cuál es el estado normal en la escala de molalidades? Tomando μ_i en (10.25) igual a $\mu_{m,i}^\circ$, vemos que este estado normal tiene $\gamma_{m,i} m_i/m^\circ = 1$. Tomaremos como $m_i = m^\circ = 1$ mol/kg la molalidad del estado normal (tal y como implica la definición de m° para 1 mol/kg), y por ello debemos tener $\gamma_{m,i} = 1$ en el estado normal. El estado normal del soluto es por tanto el estado ficticio (a la T y P de la disolución) con $m_i = 1$ mol/kg y $\gamma_{m,i} = 1$. Este estado involucra una extrapolación del comportamiento de la disolución diluida ideal (en la que $\gamma_{m,i} = 1$) a una molalidad de 1 mol/kg (véase la Figura 10.5).

Usando (10.24) se obtienen (Prob. 10.14) las siguientes propiedades para el estado normal del soluto:

$$\overline{V}_{m,i}^\circ = \overline{V}_i^\infty, \quad \overline{H}_{m,i}^\circ = \overline{H}_i^\infty, \quad \overline{S}_{m,i}^\circ = (\overline{S}_i + R \ln m_i/m^\circ)^\infty, \qquad i \neq \text{A} \tag{10.27}$$

Aunque se usa (10.25) para cada soluto, para el disolvente se emplea la escala de fracciones molares:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A x_A, \qquad \mu_A^\circ = \mu_A^*(T, P), \qquad \gamma_A \to 1 \text{ cuando } x_A \to 1 \tag{10.28}$$

Los potenciales químicos de los solutos se expresan en ocasiones en términos de concentraciones molares, c_i, en lugar de molalidades, de la siguiente forma:

$$\mu_i = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln (\gamma_{c,i} c_i / c^\circ) \qquad \text{para } i \neq \text{A} \qquad (10.29)$$

$$\gamma_{c,i} \to 1 \text{ cuando } x_\text{A} \to 1 \qquad c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$$

ecuaciones que tienen la misma forma que (10.25) y (10.26). Las relaciones entre $\mu_{c,i}^\circ$ y $\mu_{\text{II},i}^\circ$ y entre $\gamma_{c,i}$ y $\gamma_{\text{II},i}$ se obtienen en el Problema 10.15. Como siempre, se usa la escala de fracciones molares para el disolvente.

Las Ecuaciones (10.4), (10.25) y (10.29) dan las actividades en las escalas de molalidad y de concentraciones molares:

$$a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i / m^\circ, \qquad a_{c,i} = \gamma_{c,i} c_i / c^\circ \qquad \textbf{(10.30)*}$$

que puede ser comparada con $a_i = \gamma_i x_i$ [Ec. (10.5)].

Algunos valores de γ_{II}, γ_m y γ_c para la sacarosa en agua a 25 °C y 1 atm se representan en la Figura 10.6.

Para el soluto i, tenemos la alternativa de expresar μ_i según la escala de fracciones molares (Convenio II), la escala de molalidades, o la escala de concentraciones molares. Ninguna de estas escalas es más fundamental que las restantes (véase *Franks*, vol. 4, págs. 4, 7-8), y el usar una escala u otra es sencillamente una cuestión de conveniencia. En disoluciones diluidas, γ_{II}, γ_m y γ_c son casi iguales, y cada una de ellas mide las desviaciones con respecto al comportamiento de disolucion diluida ideal (en la que no hay interacciones soluto-soluto). En disoluciones concentradas, estos coeficientes de actividad difieren unos de otros, y no tiene sentido decir cuál de ellos es una mejor medida de las desviaciones.

Los coeficientes de actividad del soluto $\gamma_{\text{II},i}$ (en ocasiones denominado $\gamma_{x,i}$), $\gamma_{m,i}$, y $\gamma_{c,i}$ son en ocasiones llamados *coeficientes de actividad de la ley de Henry*, ya que miden las desviaciones respecto a la ley de Henry. El coeficiente de actividad $\gamma_{\text{I},i}$ se denomina *coeficiente de actividad de la ley de Raoult*.

En la Tabla 11.1 de la Sección 11.8 se resumen los estados normales usados para disoluciones y sustancias puras.

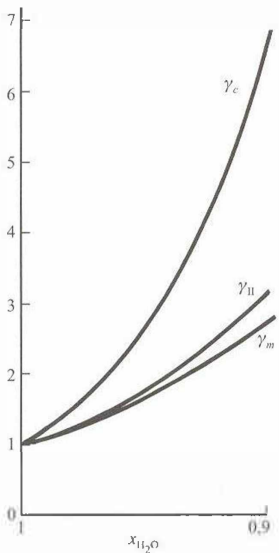


FIGURA 10.6
γ_c, γ_{II} y γ_m para la sacarosa como soluto en agua a 25 °C y 1 atm, representados frente a la composición de la disolución.

10.5 MODELOS PARA COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE NO ELECTRÓLITOS

Esta sección trata métodos para determinar coeficientes de actividad en disoluciones de dos líquidos cuando los datos experimentales son limitados o erróneos.

Para dos líquidos cuyas moléculas tienen tamaños y formas similares, una aproximación que en ocasiones funciona razonablemente bien consiste en suponer que los líquidos forman una disolución simple. Una **disolución simple** de líquidos B y C es aquella donde los coeficientes de actividad del Convenio I dependen de la composición de acuerdo con

$$RT \ln \gamma_{\text{I,B}} = W x_\text{C}^2, \qquad RT \ln \gamma_{\text{I,C}} = W x_\text{B}^2 \qquad (10.31)$$

donde W depende de T y P, pero no de las fracciones molares. [Las expresiones de los coeficientes de actividad en una disolución deben satisfacer la ecuación de Gibbs-Duhem (10.21); véase el Problema 10.16.]

La Ecuación (10.31) se puede obtener a partir del *modelo de red* de la disolución. Aquí se asume que las moléculas de B y C tienen tamaños y formas simila-

res, y que cada molécula ocupa una posición única en una matriz tridimensional. Se toma como z el número de vecinos próximos de cada molécula en la matriz. La energía de interacción intermolecular se aproxima a la suma de las interacciones de los vecinos cercanos. Si ε_{BB}, ε_{CC} y ε_{BC} son las energías de interacción de los pares adyacentes B-B, C-C y B-C, respectivamente, entonces se encuentra que la energía de mezcla debe ser (*Denbigh*, sec. 14.2)

$$\Delta_{mez}U = zN_A[\varepsilon_{BC} - \tfrac{1}{2}(\varepsilon_{BB} + \varepsilon_{CC})]n_B n_C/(n_B + n_C) \equiv Wn_B n_C/(n_B + n_C)$$

donde $W = zN_A[\varepsilon_{BC} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{BB} + \varepsilon_{CC})]$. Como las moléculas tienen un tamaño y forma similares, podemos aproximar $\Delta_{mez}V$ a cero; por consiguiente, $\Delta_{mez}H = \Delta_{mez}U$. Si hacemos la aproximación adicional de que $\Delta_{mez}S = \Delta_{mez}S^{id}$, entonces la entropía de exceso S^E (Sec. 10.2) se hace cero, y $G^E = H^E - TS^E \approx H^E = \Delta_{mez}H = \Delta_{mez}U$, así que

$$G^E = \frac{n_B n_C}{n_B + n_C} W(T, P)$$

Utilizando $RT \ln \gamma_{l,i} = (\partial G^E/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ (Prob. 10.4), obtenemos la Ecuación (10.31) (Prob. 10.17).

El modelo de disolución simple, que tiene únicamente un parámetro, W, ocasionalmente funciona bien, pero un modelo exacto de coeficientes de actividad normalmente requiere una ecuación con más de un parámetro. Una representación muy utilizada de G^E de una disolución de líquidos B y C es la **ecuación de Redlich-Kister** (también llamada ecuación de Margules):

$$G_m^E \equiv G^E/(n_B + n_C) =$$
$$= x_B x_C RT[A_1 + A_2(x_B - x_C) + A_3(x_B - x_C)^2 + \cdots + A_n(x_B - x_C)^{n-1}] \qquad (10.32)$$

donde los coeficientes A (que dependen de T y P) se hallan por ajuste de datos de G^E o de datos de coeficientes de actividad (Prob. 10.19). Normalmente, tres términos entre corchetes en (10.32) son suficientes para proporcionar un ajuste exacto de los datos. La diferenciación de G_m^E da los coeficientes de actividad en términos de A (Prob. 10.23). Puesto que los coeficientes de actividad varían lentamente con T, la dependencia con la temperatura de los valores de A es en ocasiones omitida en un intervalo estrecho de temperatura. Si se toma únicamente un término en (10.32), obtenemos el modelo de disolución simple. Obsérvese que la ecuación de Redlich-Kister no es simétrica en B y C, por ello los valores de los coeficientes de A dependen de a qué líquido asignemos B.

Técnicas especiales que utilizan cromatografía de gas-líquido o ebulliometría diferencial (en la cual se mide la diferencia del punto de ebullición entre un disolvente puro y una disolución diluida hasta 0,001 K a una presión aplicada variable) permiten la determinación rápida y exacta de los coeficientes de actividad a dilución infinita $\gamma_{l,B}^{\infty}$ y $\gamma_{l,C}^{\infty}$, donde $\gamma_{l,B}^{\infty} = \lim_{x_B \to 0} \gamma_{l,B}$. Estos dos coeficientes de actividad pueden ser usados entonces para fijar los valores de A_1 y A_2 en la versión de dos parámetros de la ecuación de Redlich-Kister, permitiendo de este modo que los coeficientes de actividad sean estimados sobre todo el rango de composición (Prob. 10.24).

Los ingenieros químicos han ideado métodos de contribución de grupos para estimar los coeficientes de actividad ante la completa ausencia de datos. Aquí, los coeficientes de actividad se expresan en función de las fracciones molares y de

parámetros de interacción entre varios grupos químicos de las moléculas de los componentes en disolución. Los valores de los parámetros fueron escogidos para dar buenos ajustes de coeficientes de actividad conocidos. (Véanse *Reid, Prausnitz y Poling*, págs. 311-332.) Tales métodos de contribución de grupos (con nombres como ASOG y UNIFAC) funcionan a menudo bastante bien, pero en ocasiones conducen hacia resultados poco exactos.

10.6

DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

Disoluciones electrolíticas. Un **electrólito** es una sustancia que produce iones en disolución, lo cual se pone de manifiesto por el hecho de que la disolución presenta conductividad eléctrica. Un *polielectrólito* es un electrólito que es un polímero. La ionización de grupos ácidos en el ADN, y de grupos ácidos y básicos en proteínas, hace de estas moléculas polielectrólitos (véase Sección 16.6). Para un disolvente dado, un electrólito se clasifica en **fuerte** o **débil**, según que la disolución a concentraciones moderadas sea un buen o un mal conductor de la electricidad. Para el agua como disolvente, NH_3, CO_2 y CH_3COOH son ejemplos de electrólitos débiles, mientras que NaCl, HCl y $MgSO_4$ son electrólitos fuertes.

Otra forma de clasificación, basada en la estructura, es dividir los electrólitos en verdaderos y potenciales. Un *electrólito verdadero* está formado por iones en estado puro. La mayoría de las sales son de este tipo. Un cristal de NaCl, $CuSO_4$ o MgS está formado por iones positivos y negativos. Cuando un cristal iónico se disuelve en un disolvente, los iones se separan del cristal y quedan solvatados en la disolución. El término **solvatado** indica que en la disolución, cada ion está rodeado de una envoltura formada por unas cuantas moléculas del disolvente, unidas al ion por fuerzas electrostáticas y que se mueven con él a través de la disolución. Cuando el disolvente es agua, la solvatación recibe el nombre de **hidratación** (Fig. 10.7).

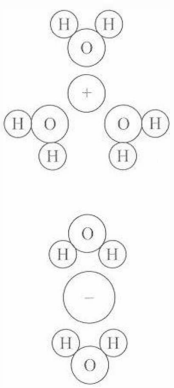


FIGURA 10.7
Hidratación de iones en disolución.

> Algunas sales de ciertos metales de transición y de Al, Sn y Pb tienen enlaces con un gran porcentaje de covalencia y no son electrólitos verdaderos. Así, para el $HgCl_2$, las distancias interatómicas en el cristal muestran la presencia de moléculas de $HgCl_2$ (más que de iones Hg^{2+} y Cl^-), y el $HgCl_2$ presenta carácter molecular en disolución acuosa, como se pone de manifiesto por su baja conductividad eléctrica. En cambio, el $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$ y HgF_2 son iónicos.

Un electrólito *potencial* está formado por moléculas sin carga en estado puro, pero cuando se disuelve, partes de él reaccionan químicamente con el disolvente y dan iones. Así, el ácido acético reacciona con el agua según $HC_2H_3O_2$ + + $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$, produciendo iones hidronio y acetato. El cloruro de hidrógeno reacciona con el agua según $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$. En el caso del electrólito fuerte HCl, el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha. Para el ácido acético, que es un electrólito débil, el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda, excepto en disoluciones muy diluidas.

En el estado líquido puro, un electrólito verdadero es un buen conductor de la electricidad. Por el contrario, un electrólito potencial es un mal conductor en estado puro.

Debido a las fuertes interacciones de largo alcance existentes entre los iones en la disolución, el uso de coeficientes de actividad al tratar disoluciones de electrólitos es esencial, incluso para disoluciones muy diluidas. Los iones positivos y negativos se producen juntos en disolución, y no podemos estudiar los iones

positivos solos para determinar sus actividades. Por tanto, es necesario un desarrollo especial de los coeficientes de actividad de electrólitos. *Nuestro propósito es deducir una expresión del potencial químico de un electrólito en disolución en términos de magnitudes medibles experimentalmente.*

Para simplificar, consideremos una disolución compuesta por un disolvente A no electrólito, por ejemplo H_2O o CH_3OH, con un electrólito que da lugar a dos clase de iones en disolución, como Na_2SO_4, $MgCl_2$ o HNO_3, pero no $KAl(SO_4)_2$. Sea el electrólito i de fórmula $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, donde ν_+ y ν_- son enteros, tal que i produzca iones M^{z_+} y X^{z_-} en disolución:

$$M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s) \rightarrow \nu_+M^{z_+}(dis) + \nu_-X^{z_-}(dis) \tag{10.33}$$

donde *dis* denota especies en disolución. Por ejemplo, para $Ba(NO_3)_2$ y $BaSO_4$:

$Ba(NO_3)_2$: M = Ba, X = NO_3; $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$; $z_+ = 2$, $z_- = -1$

$BaSO_4$: M = Ba, X = SO_4; $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$; $z_+ = 2$, $z_- = -2$

Cuando $z_+ = 1$ y $|z_-| = 1$, tenemos un electrólito 1:1. El $Ba(NO_3)_2$ es un electrólito 2:1; Na_2SO_4 es un electrólito 1:2; el $MgSO_4$ es un electrólito 2:2.

La notación no debe intimidar. En el estudio que sigue, las z son cargas, las ν (nu) son los números de iones en la fórmula química, las μ (mu) son los potenciales químicos, y las γ (gamma) son los coeficientes de actividad.

Potenciales químicos en disoluciones de electrólitos. En esta sección nos vamos a restringir a los electrólitos fuertes. Sea una disolución preparada disolviendo n_i moles de un electrólito i de fórmula $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ en n_A moles de disolvente A. Las especies presentes en disolución son moléculas de A, iones M^{z_+}, iones X^{z_-}. Sean n_A, n_+, y n_- y μ_A, μ_+, y μ_- los números de moles y potenciales químicos de A, M^{z_+} y X^{z_-}, respectivamente.

La cantidad μ_+ es por definición [Ec. (4.72)]

$$\mu_+ \equiv (\partial G/\partial n_+)_{T,P,n_{j\neq+}} \tag{10.34}$$

donde G es la energía de Gibbs de la disolución. En (10.34), debemos variar n_+, manteniendo constantes las cantidades de todas las demás especies, incluyendo n_-. Sin embargo, la condición de neutralidad eléctrica de la disolución impide que n_+ varíe mientras n_- se mantiene fijo. En una disolución de NaCl no podemos variar fácilmente $n(Na^+)$ mientras se mantenga constante $n(Cl^-)$. La misma situación se cumple para μ_-. Así, no existe una manera sencilla de determinar experimentalmente μ_+ y μ_-. (Sin embargo, los potenciales químicos de los iones individuales en la disolución se pueden estimar teóricamente usando la mecánica estadística; véase la Sección 10.8.)

Puesto que μ_+ y μ_- no se pueden medir, definimos el **potencial químico del electrólito como un todo** (en disolución) como

$$\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_A} \tag{10.35}$$

donde G es la G de la disolución. El número de moles n_i del electrólito disuelto se puede variar fácilmente a n_A constante, con lo que μ_i se puede medir experimentalmente (en relación a su valor en algún estado normal escogido). Definiciones similares a (10.35) se cumplen para otras propiedades molares parciales de los

electrólitos como un todo. Por ejemplo, $\bar{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_A}$, donde V es el volumen de la disolución. $\bar{V}_i$ para una disolución de $MgSO_4$ en agua fue mencionado en la Sección 9.2.

Con el objeto de relacionar μ_+ y μ_- con μ_i, usamos la ecuación de Gibbs dG (4.73), la cual, para una disolución de electrólitos, tiene la forma

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_+\,dn_+ + \mu_-\,dn_- \qquad (10.36)$$

El número de moles de cationes y aniones provenientes de $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ viene dado por la Ecuación (10.33) de tal forma que $n_+ = \nu_+ n_i$ y $n_- = \nu_- n_i$. Por consiguiente,

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)\,dn_i \qquad (10.37)$$

Haciendo $dT = 0$, $dP = 0$ y $dn_A = 0$ en (10.37) y usando $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_A}$ [Ec. (10.35)], obtenemos

$$\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \qquad \textbf{(10.38)*}$$

que relaciona el potencial químico μ_i del electrólito como un todo con los potenciales químicos μ_+ y μ_- del catión y del anión. Por ejemplo, el potencial químico del $CaCl_2$ en disolución acuosa es $\mu(CaCl_2, ac) = \mu(Ca^{2+}, ac) + 2\mu(Cl^-, ac)$.

Vamos a considerar ahora las expresiones explícitas de μ_A y μ_i. El potencial químico del disolvente μ_A se puede expresar en la escala de fracciones molares [Ec. (10.28)]:

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln \gamma_{x,A} x_A, \qquad (\gamma_{x,A})^\infty = 1 \qquad (10.39)$$

donde $\gamma_{x,A}$ es el coeficiente de actividad en dicha escala y el superíndice ∞ denota la dilución infinita.

Los potenciales químicos de los electrólitos μ_i, μ_+ y μ_- se expresan normalmente en la escala de molalidades. Sean m_+ y m_- las molalidades de los iones M^{z_+} y X^{z_-}, y γ_+ y γ_- los coeficientes de actividad de los iones en la escala de molalidades. El subíndice m se suprime de los γ, ya que *en esta sección usaremos solamente la escala de molalidades para los solutos.* Las Ecuaciones (10.25) y (10.26) dan para los potenciales químicos de los iones:

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln (\gamma_+ m_+/m^\circ), \qquad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln (\gamma_- m_-/m^\circ) \qquad (10.40)$$

$$m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}, \qquad \gamma_+^\infty = \gamma_-^\infty = 1 \qquad (10.41)$$

siendo μ_+° y μ_-° los potenciales químicos normales de los iones en la escala de molalidades.

Sustituyendo μ_+ y μ_- según (10.40) en (10.38), se obtiene:

$$\mu_i = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ + \nu_+ RT \ln (\gamma_+ m_+/m^\circ) + \nu_- RT \ln (\gamma_- m_-/m^\circ)$$

$$\mu_i = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ + RT \ln [(\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}(m_+/m^\circ)^{\nu_+}(m_-/m^\circ)^{\nu_-}] \qquad (10.42)$$

Dado que μ_+ y μ_- no pueden determinarse experimentalmente, los coeficientes de actividad de los iones γ_+ y γ_- en (10.40) no pueden ser medidos. La combinación $(\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$, que aparece en la expresión de μ_i en (10.42), es medible expe-

rimentalmente. Por tanto, para tener un coeficiente de actividad medible, definimos el **coeficiente de actividad iónico medio en la escala de molalidades** $\gamma_\pm$ del electrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ como

$$(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-} \qquad \textbf{(10.43)*}$$

Por ejemplo, para el $BaCl_2$, $(\gamma_\pm)^3 = (\gamma_+)(\gamma_-)^2$ y $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{1/3}(\gamma_-)^{2/3}$. La definición (10.43) se aplica también a disoluciones de varios electrólitos. Por ejemplo, en una disolución de NaCl y KCl, hay un $\gamma_\pm$ para los iones K^+ y Cl^- y otro $\gamma_\pm$ diferente para los iones Na^+ y Cl^-.

Para simplificar la expresión de (10.42) para μ_i, definimos $\mu_i^\circ(T, P)$ (el potencial químico de estado normal del electrólito) y ν (el número total de iones en la fórmula del electrólito) como

$$\mu_i^\circ \equiv \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ \qquad (10.44)$$

$$\nu \equiv \nu_+ + \nu_- \qquad \textbf{(10.45)*}$$

Con las definiciones (10.43) a (10.45) de $\gamma_\pm$, μ_i° y ν, la Ecuación (10.42) para el potencial químico del electrólito, μ_i, se convierte en

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln [(\gamma_\pm)^\nu (m_+/m^\circ)^{\nu_+}(m_-/m^\circ)^{\nu_-}] \qquad (10.46)$$

$$\gamma_\pm^\infty = 1 \qquad (10.47)$$

donde el comportamiento de dilución infinita para $\gamma_\pm$ se deduce de (10.43) y (10.41).

¿Cuál es la relación entre las molalidades iónicas m_+ y m_- en (10.46) y la molalidad del electrólito? La **molalidad estequiométrica** m_i del electrólito i se define como

$$m_i \equiv n_i/w_A \qquad (10.48)$$

donde la disolución se ha preparado disolviendo n_i moles del electrólito en una masa w_A de disolvente. Con el objeto de expresar μ_i en (10.46) en función de m_i, relacionaremos m_+ y m_- con m_i. La fórmula química de electrólito fuerte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ contiene ν_+ cationes y ν_- aniones, de tal forma que las molalidades iónicas son $m_+ = \nu_+ m_i$ y $m_- = \nu_- m_i$, donde m_i es la molalidad estequiométrica (10.48) del electrólito. El factor de molalidad en (10.46) es entonces

$$(m_+)^{\nu_+}(m_-)^{\nu_-} = (\nu_+ m_i)^{\nu_+}(\nu_- m_i)^{\nu_-} = (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-} m_i^\nu \qquad (10.49)$$

donde $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$ [Ec. (10.45)]. Definimos $\nu_\pm$ [análogamente a $\gamma_\pm$ en (10.43)] como

$$(\nu_\pm)^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-} \qquad (10.50)$$

Así, por ejemplo, en el caso del $Mg_3(PO_4)_2$, $\nu_\pm = (3^3 \times 2^2)^{1/5} = 108^{1/5} = 2{,}551$. Si $\nu_+ = \nu_-$, entonces $\nu_\pm = \nu_+ = \nu_-$ (Prob. 10.29). Con la definición (10.50), la Ecuación (10.49) se convierte en $(m_+)^{\nu_+}(m_-)^{\nu_-} = (\nu_\pm m_i)^\nu$. La magnitud entre corchetes en (10.46) y la expresión (10.46) para μ_i pasan a ser

$$[(\gamma_\pm)^\nu (m_+/m^\circ)^{\nu_+}(m_-/m^\circ)^{\nu_-}] = (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ) \quad \text{para electrólitos fuertes} \qquad (10.51)$$

donde se ha hecho uso de $\ln x^y = y \ln x$. La Ecuación (10.51) expresa el potencial químico del electrólito μ_i en términos de su molalidad estequiométrica m_i.

Sustituyendo μ_i por μ_i° en (10.51), vemos que el estado normal del electrólito i como un todo tiene $\nu_\pm^\nu \gamma_i^\nu m_i^\nu / m^{\circ\nu} = 1$. El **estado normal** de i como un todo se toma como el estado ficticio con $\gamma_i = 1$ y $\nu_\pm^\nu m_i^\nu / m^{\circ\nu} = 1$. Para este estado normal, $m_i = (1/\nu_\pm)$ mol/kg.

La actividad a_i del electrólito i como un todo se define de tal modo que se satisfaga $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ [Ec. (10.4)]. Por lo tanto, (10.51) da para un electrólito

$$a_i = (\nu_\pm \gamma_\pm m_i / m^\circ)^\nu \tag{10.52}$$

La Ecuación (10.51) es la expresión buscada del potencial químico del electrólito en términos de magnitudes experimentalmente medibles. La expresión (10.51) de μ_i para un electrólito difiere de la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i m_i / m^\circ)$ [Ec. (10.25)], para un no electrólito, por la presencia de ν, $\nu_\pm$ y la complicada expresión de $\gamma_\pm$. Incluso en el límite de dilución infinita, donde $\gamma_\pm = 1$, las formas de μ_i para un electrólito y un no electrólito difieren.

Energía de Gibbs de una disolución electrolítica. Las Ecuaciones (10.37) y (10.38) dan

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_i\,dn_i \tag{10.53}$$

que tiene la misma forma que (4.73). Luego, por el mismo razonamiento por el que obtuvimos (9.23) y (10.18), obtenemos, para una disolución electrolítica,

$$G = n_A \mu_A + n_i \mu_i \tag{10.54}$$

$$n_A\,d\mu_A + n_i\,d\mu_i = 0 \qquad T,\ P \text{ constantes} \tag{10.55}$$

La Ecuación (10.55) es la ecuación de Gibbs-Duhem para una disolución electrolítica.

Resumen. Para una disolución de n_i moles de un electrólito fuerte $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ en el disolvente A, hemos definido el potencial químico μ_i del electrólito como un todo según $\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_A}$ y hemos encontrado que $\mu_i = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$, donde μ_+ y μ_- son los potenciales químicos del catión y del anión. El potencial químico del electrólito en disolución se obtuvo como $\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i / m^\circ)$, donde $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$, $\nu_\pm$ se define por $(\nu_\pm)^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}$, y el coeficiente de actividad molal iónico medio $\gamma_\pm$ se define por $(\gamma_\pm)^\nu \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$.

10.7 DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE ELECTRÓLITOS

La ecuación de Gibbs-Duhem ha sido usada en la Sección 10.3 para calcular el coeficiente de actividad de un soluto no volátil y no electrolítico a partir de valores conocidos del coeficiente de actividad del disolvente; véase la Ecuación (10.22). Un procedimiento similar se aplica en el caso de una disolución de un electrólito no volátil. Restringiremos la discusión a una disolución de un solo electrólito fuerte no volátil i, de fórmula $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$.

El potencial químico del disolvente puede escribirse como $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$, donde se usa la escala de fracciones molares [Ec. (10.39)]. Esta expresión de μ_A

TABLA 10.2

Coeficientes de actividad $\gamma_\pm$ de electrólitos en agua a 25 °C y 1 atm

m_i/m°	LiBr	HCl	$CaCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	Na_2SO_4	$CuSO_4$
0,001	0,965	0,965	0,888	0,882	0,886	0,74
0,01	0,905	0,905	0,729	0,712	0,712	0,44
0,1	0,797	0,797	0,517	0,523	0,446	0,154
0,5	0,754	0,759	0,444	0,470	0,268	0,062
1	0,803	0,810	0,496	0,537	0,204	0,043
5	2,70	2,38	5,91		0,148	
10	20,0	10,4	43,1			
20	486					

es la misma que (10.4) y (10.7). Por tanto, la Ecuación (10.13) para la presión de vapor, que se deduce de (10.4) y (10.7), se cumple para el disolvente en la disolución de un electrólito:

$$P_A = a_A P_A^* \qquad \text{vapor ideal, } P \text{ no muy alta} \tag{10.56}$$

Dado que el soluto electrólico se supone no volátil, P_A es igual a la presión de vapor de la disolución, y (10.56) permite calcular la actividad y el coeficiente de actividad del disolvente a partir de medidas de la presión de vapor. La sustitución de las diferenciales $d\mu_A$ [calculada a partir de (10.39)] y $d\mu_i$ [obtenida de (10.51)] a T y P constantes en la ecuación de Gibbs-Duhem (10.55) seguida de integración nos permite obtener el coeficiente de actividad medio $\gamma_\pm$ del electrólito en (10.51) como una función de la composición a partir del conocimiento del coeficiente de actividad del disolvente en función de la composición. Los coeficientes de actividad de electrólitos pueden también determinarse en celdas galvánicas (Sec. 14.10).

Algunos valores experimentales de $\gamma_\pm$ para disoluciones acuosas de electrólitos a 25 °C y 1 atm ($m^\circ \equiv 1$ mol/kg) se dan en la Tabla 10.2 y se representan en la Figura 10.8. Incluso a $m_i = 0{,}001$ mol/kg, los coeficientes de actividad del electrólito se desvían sustancialmente de 1, debido a las fuerzas interiónicas de largo alcance. De cara a establecer una comparación, para el soluto no electrolítico $CH_3(CH_2)_2OH$ en agua a 25 °C y 1 atm, $\gamma_{m,i} = 0{,}9999$ a $m_i = 0{,}001$ mol/kg, $\gamma_{m,i} = 0{,}9988$ a $m_i = 0{,}01$ mol/kg y $\gamma_{m,i} = 0{,}988$ para $m_i = 0{,}1$ mol/kg. En disoluciones de electrólitos concentradas pueden darse tanto valores muy grandes de $\gamma_\pm$ como valores muy pequeños. Por ejemplo, en disolución acuosa a 25 °C y 1 atm, $\gamma_\pm[(UO_2(ClO_4)_2] = 1510$ para $m_i = 5{,}5$ mol/kg y $\gamma_\pm(CdI_2) = 0{,}017$ para $m_i = 2{,}5$ mol/kg.

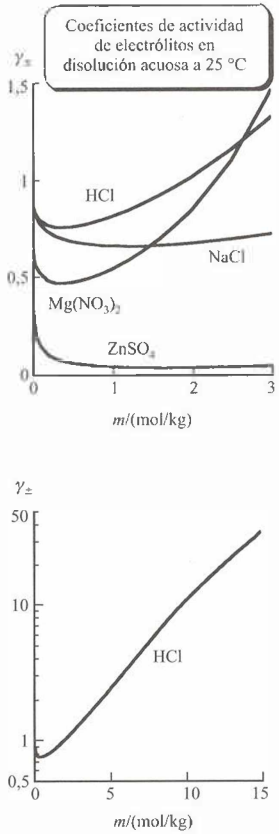


FIGURA 10.8
Coeficientes de actividad para algunos electrólitos en disolución acuosa a 25 °C y 1 atm.

El coeficiente osmótico práctico. Aunque el potencial químico del disolvente μ_A puede expresarse en la escala de fracciones molares [Ec. (10.39)], al trabajar con disoluciones de electrólitos normalmente se expresa μ_A en términos del *coeficiente osmótico práctico* ϕ (fi) *del disolvente*: la definición de ϕ para una disolución de un electrólito fuerte es

$$\phi \equiv -\frac{\ln a_A}{M_A \nu m_i} \equiv \frac{\mu_A^* - \mu_A}{RTM_A \nu m_i} \tag{10.57}$$

donde $\nu = \nu_+ + \nu_-$, m_i es la molalidad estequiométrica del electrólito (10.48) y M_A es la masa molar del disolvente. En (10.57), a_A es la actividad del disolvente en la escala de fracciones molares. La equivalencia de las dos formas de ϕ en (10.57) se deduce de $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$. Puesto que $a_A = P_A/P_A^*$ [Ec. (10.56)], tenemos que

$$\phi = \frac{1}{M_A \nu m_i} \ln \frac{P_A^*}{P_A} \qquad \text{vapor ideal, } P \text{ no muy alta} \qquad (10.58)$$

y ϕ puede determinarse a través de medidas de presiones de vapor. $\phi \to 1$ cuando $x_A \to 1$ (Prob. 10.33).

Reescribiendo (10.57), obtenemos la expresión del potencial químico del disolvente en función del coeficiente osmótico: $\mu_A = \mu_A^* - \phi RTM_A \nu m_i$. Usando esta ecuación y (10.51) para μ_i en la ecuación de Gibbs-Duhem (10.55), se puede relacionar el coeficiente de actividad del electrólito $\gamma_\pm$ con el coeficiente osmótico ϕ del disolvente. La deducción de dicha relación es similar a la de (10.22), y se deja como ejercicio (Prob. 10.33). Se obtiene:

$$\ln \gamma_\pm(m) = \phi(m) - 1 + \int_0^m \frac{\phi(m_i) - 1}{m_i}\, dm_i \qquad \text{a } T \text{ y } P \text{ constantes} \quad (10.59)$$

Los valores de ϕ se obtienen de (10.58). Representando $(\phi - 1)/m_i$ frente a m_i y calculando el área bajo la curva, podemos evaluar la integral que aparece en (10.59) y obtener $\gamma_\pm$ a la molalidad m del electrólito (véase el Problema 10.34).

La razón para usar ϕ en lugar del coeficiente de actividad del disolvente es que en disoluciones diluidas de electrólitos, el coeficiente de actividad del disolvente puede ser muy próximo a 1 a pesar de que el coeficiente de actividad del soluto se desvíe sustancialmente de 1 y el comportamiento de la disolución diste mucho del comportamiento de disolución diluida ideal. No resulta conveniente trabajar con coeficientes de actividad con valores tales como 1,0001.

Para una disolución de un solo no electrólito i, el coeficiente osmótico práctico ϕ se define por una ecuación similar a (10.57), salvo que ν no aparece. Un soluto no electrolítico puede interpretarse como un caso especial de soluto electrolítico para el cual $\nu = 1$ y $\nu_\pm = 1$; obsérvese que (10.51) con $\nu = \nu_\pm = 1$ se reduce a (10.25). Por tanto, la Ecuación (10.58) con ν igual a 1 es válida para una disolución de no electrólitos; la Ecuación (10.59), reemplazando $\gamma_\pm$ por γ_i, también es válida para disoluciones de no electrólitos.

Para una disolución de no electrólitos, la teoría mecánico estadística de McMillan-Mayer para disoluciones muestra que ϕ puede ser expresado en términos de la molalidad del soluto de acuerdo con $\phi = 1 + c_1 m + c_2 m^2 + \cdots$ [*Pitzer* (1995), pág. 250], donde los valores de c son funciones de T y P. Así pues, a altas diluciones, $\phi - 1 \propto m$ y el integrando en (10.59) permanece finito, ya que $m_i \to 0$ para un no electrólito [a diferencia del integrando en (10.22)]. Una vez que el coeficiente actividad en la escala de molalidad γ_m ha sido encontrado a partir de (10.59), γ_Π puede ser obtenido a partir de (10.24). La forma más conveniente para evaluar la integral en (10.59) es ajustar varias series a ϕ (Prob. 10.32).

10.8

TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL EN DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

En 1923, Debye y Hückel utilizaron un modelo muy simplificado de una disolución de electrólitos y la mecánica estadística para reducir expresiones teóricas para los coeficientes de actividad iónicos en la escala de molalidades γ_+ y γ_-. En su modelo, los iones se consideran como esferas rígidas de diámetro a cargadas uniformemente. La diferencia de tamaño entre los iones positivos y negativos se

desprecia, y a se interpreta como el diámetro iónico medio. El disolvente A se considera un medio sin estructura con una constante dieléctrica $\varepsilon_{r,A}$ (épsilon r, A). [Si $\mathbf{F}$ es la fuerza existente entre dos cargas en el vacío y $\mathbf{F}_A$ es la fuerza existente entre las mismas cargas situadas en el medio dieléctrico A, entonces $\mathbf{F}_A/\mathbf{F} = 1/\varepsilon_{r,A}$; véase (14.89).]

El tratamiento de Debye-Hückel supone que la disolución es muy diluida. Esta restricción permite hacer varias simplificaciones matemáticas y aproximaciones físicas. A dilución alta, la desviación principal con respecto al comportamiento de la disolución diluida ideal se debe a las atracciones y repulsiones culombianas de largo alcance entre los iones. Debye y Hückel supusieron que todas las desviaciones con respecto al comportamiento de la disolucion diluida ideal se deben a fuerzas interiónicas culombianas.

Un ion en disolución está rodeado por una atmósfera de moléculas de disolvente y otros iones. Por término medio, cada ion positivo tendrá más iones negativos que positivos en su vecindad inmediata. Debye y Hückel usaron la ley de distribución de Boltzmann de la mecánica estadística (Sec. 22.5) para calcular la distribución media de cargas en las proximidades de un ion.

A continuación, calcularon los coeficientes de actividad de la siguiente manera. Sea una disolución de electrólito a T y P constantes. Imaginemos que tenemos la habilidad mágica de variar las cargas de los iones en disolución. Primero reducimos las cargas de todos los iones a cero; las interacciones culombianas entre los iones desaparecen y la disolución se convierte en diluida ideal. Después aumentamos de una forma lenta y reversible todas las cargas iónicas desde cero hasta su valor correspondiente en la disolución electrolítica. Sea w_{el} el trabajo eléctrico realizado sobre el sistema en este proceso de transporte de carga a T y P constantes. La Ecuación (4.24) muestra que para un proceso reversible a T y P constantes, $\Delta G = w_{no\text{-}P\text{-}V}$; en este caso, $w_{no\text{-}P\text{-}V} = w_{el}$. Debye y Hückel calcularon w_{el} a partir del potencial electrostático de interacción entre cada ion y la distribución de carga media en su entorno durante el proceso de transporte de carga. Dado que este proceso comienza con una disolución diluida ideal y acaba en la disolución electrolítica, ΔG es $G - G^{dil\text{-}id}$, donde G es la energía de Gibbs de la disolución y $G^{dil\text{-}id}$ es la energía de Gibbs que tendría si fuera diluida ideal. Por tanto, $G - G^{dil\text{-}id} = w_{el}$.

$G^{dil\text{-}id}$ se conoce a partir de $G^{dil\text{-}id} = \sum_j n_j \mu_j^{dil\text{-}id}$ y $G - G^{dil\text{-}id}$ es conocido mediante el cálculo de w_{el}. Por tanto, se conoce G de la disolución. Tomando $\partial G/\partial n_+$ y $\partial G/\partial n_-$, se obtienen los potenciales químicos μ_+ y μ_-, de tal forma que los coeficientes de actividad γ_+ y γ_- de (10.40) son conocidos. (Para una deducción completa, véanse *Bockris y Reddy*, sec. 3.3.)

El resultado final que Debye y Hückel obtienen es

$$\ln \gamma_+ = -\frac{z_+^2 A I_m^{1/2}}{1 + BaI_m^{1/2}}, \qquad \ln \gamma_- = -\frac{z_-^2 A I_m^{1/2}}{1 + BaI_m^{1/2}} \tag{10.60}$$

donde A, B e I_m se definen como

$$A \equiv (2\pi N_A \rho_A)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_{r,A} kT}\right)^{3/2}, \qquad B \equiv e\left(\frac{2N_A \rho_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,A} kT}\right)^{1/2} \tag{10.61}$$

$$I_m \equiv \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \tag{10.62}*$$

En estas ecuaciones (escritas en unidades del SI), a es el diámetro iónico medio, γ_+ y γ_- son los coeficientes de actividad en la escala de molalidades de los iones M^{z+} y X^{z-}, respectivamente, N_A es el número de Avogadro, k es la constante de

Boltzmann [Ec. (3.57)], e es la carga del protón, ε_0 es la permitividad del vacío (ε_0 aparece como una constante de proporcionalidad en la ley de Coulomb; véase la Sección 14.1), ρ_A es la densidad del disolvente, $\varepsilon_{r\,A}$ es la constante dieléctrica del disolvente y T es la temperatura absoluta. I_m se denomina **fuerza iónica (en la escala de molalidades)**; la suma en (10.62) es sobre todos los iones en la disolución, siendo m_j la molalidad del ion j con carga z_j.

Aunque la teoría de Debye-Huckel nos da γ para cada ion, no podemos medir γ_+ o γ_- individualmente. Por tanto, expresamos el resultado obtenido en la teoría en términos del coeficiente de actividad iónico medio $\gamma_\pm$. Tomando el logaritmo de $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ [Ec. (10.43)], obtenemos

$$\ln \gamma_\pm = \frac{\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} \tag{10.63}$$

Puesto que el electrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ es eléctricamente neutro, tenemos que

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \tag{10.64}$$

Multiplicando (10.64) por z_+ se obtiene $\nu_+ z_+^2 = -\nu_- z_+ z_-$; si multiplicamos (10.64) por z_-, obtenemos $\nu_- z_-^2 = -\nu_+ z_+ z_-$. La suma de ambas ecuaciones da

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -z_+ z_-(\nu_+ + \nu_-) = z_+|z_-|(\nu_+ + \nu_-) \tag{10.65}$$

puesto que z_- es negativo. Sustituyendo las ecuaciones de Debye-Hückel (10.60) en (10.63) y empleando a continuación (10.65), obtenemos

$$\ln \gamma_\pm = -z_+|z_-| \frac{AI_m^{1/2}}{1 + BaI_m^{1/2}} \tag{10.66}$$

Usando los valores del SI para N_A, k, e y ε_0, y $\varepsilon_r = 78{,}38$, $\rho = 997{,}05$ kg/m^3 para el H_2O a 25 °C y 1 atm, tenemos para (10.61)

$$A = 1{,}1744\ (\text{kg/mol})^{1/2}, \qquad B = 3{,}285 \times 10^9\ (\text{kg/mol})^{1/2}\ \text{m}^{-1}$$

Sustituyendo los valores numéricos de B y A en (10.66) y dividiendo A por 2,3026 para pasar a logaritmos decimales, obtenemos

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0{,}510 z_+|z_-| \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + 0{,}328(a/\text{Å})(I_m/m^\circ)^{1/2}} \quad \begin{matrix}\text{en disolución acuosa} \\ \text{diluida a 25 °C}\end{matrix} \tag{10.67}$$

donde 1 Å $\equiv 10^{-10}$ m y $m^\circ \equiv 1$ mol/kg. I_m en (10.62) tiene unidades de mol/kg y el diámetro iónico a tiene dimensiones de longitud, con lo cual $\log \gamma_\pm$ es adimensional, como debe ser.

En disoluciones muy diluidas, I_m es muy pequeño, y el segundo término del denominador en (10.67) se puede despreciar frente a 1. Por tanto,

$$\ln \gamma_\pm = -z_+|z_-|AI_m^{1/2} \qquad \text{disolución muy diluida} \tag{10.68}$$

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0{,}510 z_+|z_-|(I_m/m^\circ)^{1/2} \quad \begin{matrix}\text{disolución acuosa muy} \\ \text{diluida, a 25 °C}\end{matrix} \tag{10.69}$$

La Ecuación (10.68) se conoce como la **ley límite de Debye-Hückel**, puesto que es válida sólo en el límite de dilución infinita. (Realmente, la mayoría de las leyes de la ciencia son leyes límite.)

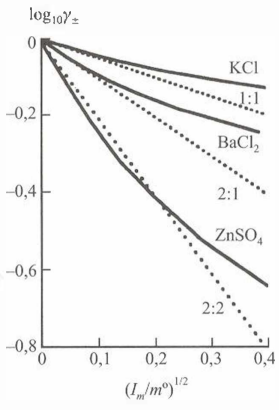


FIGURA 10.9
Representaciones de $\log_{10}\gamma_\pm$ frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica para disoluciones acuosas de electrólitos a 25 °C y 1 atm. Las líneas punteadas muestran las predicciones de la ley límite de Debye-Hückel (10.68).

¿Cómo funciona la teoría de Debye-Hückel? Los datos experimentales muestran que la Ecuación (10.69) proporciona el comportamiento límite correcto de disoluciones de electrólitos cuando $I_m \to 0$ (Fig. 10.9). La Ecuación (10.69) es generalmente exacta para disoluciones en las que 0,01 mol/kg $\geq I_m$. En un electrólito 2:2, esto corresponde a una molalidad 0,01/4 $\approx$ 0,002. (En ocasiones se ha dicho, un tanto descortésmente, que la teoría de Debye-Hückel sólo se aplica al agua destilada ligeramente contaminada.) La ecuación más completa (10.67) es razonablemente exacta en disoluciones acuosas donde $I_m \leq$ 0,1 mol/kg si elegimos un diámetro iónico a que dé un buen ajuste a los datos experimentales. Para sales inorgánicas comunes, el valor de a está en el intervalo de 3 a 9 Å, los cuales son valores razonables para iones hidratados. A una fuerza iónica dada, la teoría funciona mejor cuanto menor es el valor de $z_+|z_-|$; por ejemplo, para I_m = 0,1 mol/kg, la teoría de Debye-Hückel es considerablemente más fiable para electrólitos 1:1 que para los 2:2. Esto se explica en parte teniendo en cuenta la asociación iónica (Sec. 10.9).

Para eliminar de (10.67) el diámetro iónico a determinado empíricamente, se observa que si $a \approx$ 3 Å, tenemos que 0,328(a/Å) $\approx$ 1. Por tanto, se acostumbra a simplificar (10.67) en la forma

$$\log_{10}\gamma_\pm = -0{,}510 z_+|z_-| \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1+(I_m/m^\circ)^{1/2}} \quad \text{disol. acuosa diluida, 25 °C} \qquad (10.70)$$

Con frecuencia, las propiedades de disoluciones de electrólitos muy diluidas no se pueden medir con la exactitud requerida. Por consiguiente, incluso aunque el intervalo de validez de la teoría de Debye-Hückel está limitado a disoluciones muy diluidas, es de gran importancia práctica, puesto que permite la extrapolación de las propiedades en la región de concentraciones muy bajas.

Conociendo los coeficientes de actividad γ_+, γ_- y $\gamma_\pm$ para la disolución diluida mediante la ecuación de Debye-Hückel, podemos calcular los potenciales químicos μ_+, μ_- y μ_i [Ecs. (10.40) y (10.51)]. De estos potenciales químicos, podemos derivar leyes límite para todas las restantes propiedades termodinámicas de los iones y electrólitos, como por ejemplo $\overline{V}_i$, $\overline{H}_i$ y $\overline{S}_i$.

La Figura 10.8 muestra que cuando la molalidad del electrólito m_i aumenta desde cero, su coeficiente de actividad $\gamma_\pm$ primero disminuye con respecto a 1 el valor de la disolución diluida ideal y después aumenta. El hecho de que $\gamma_\pm$ sea menor que 1 en disoluciones diluidas del electrólito significa que el potencial químico del electrólito μ_i es menor de lo que sería en una hipotética disolución diluida ideal (donde no hay interacciones soluto-soluto) de igual composición, y esto implica una menor contribución a G por parte del soluto que en la disolución diluida ideal [véanse las Ecuaciones (10.51) y (10.54)]. Cada ion en la disolución tiende a rodearse de iones de carga opuesta a la suya, y las atracciones electrostáticas entre iones de distinta carga tienden a estabilizar la disolución, disminuyendo su G.

El aumento de $\gamma_\pm$ del electrólito a molalidades mayores puede ser debido a la hidratación de los iones. La hidratación hace que disminuya la cantidad de moléculas de agua libres, reduciendo así la concentración efectiva del agua en la disolución y aumentando la molalidad efectiva de electrólito, que se refleja en un aumento de $\gamma_\pm$. Por ejemplo, en el caso del NaCl, la evidencia experimental (*Bockris y Reddy*, sec. 2.8) muestra que el ion Na^+ arrastra aproximadamente cuatro moléculas de agua cuando se mueve a través de la disolución y el Cl^- arrastra cerca de dos moléculas de agua. Así, cada mol de NaCl en disolución fija unos 6 moles de agua. Un kilogramo de agua contiene 55,5 moles. En una disolución acuosa de NaCl 0,1 mol/kg hay 55,5 − 6(0,1) = 54,9 moles de agua libres por kilogramo de disolvente,

por lo que el efecto de la hidratación es pequeño. Sin embargo, en una disolución acuosa de NaCl de 3 mol/kg hay solamente 55 – 18 = 37 moles de agua libres por kilogramo de disolvente, lo cual es una disminución considerable.

Coeficientes de actividad de electrólitos a altas concentraciones. Algunos métodos han sido propuestos para calcular coeficientes de actividad de electrólitos a altas concentraciones en lugar de las disoluciones muy diluidas en las cuales se aplica la ecuación de Debye-Hückel.

Se ha visto empíricamente que la adición de un término lineal en I_m a la ecuación de Debye-Hückel (10.70) mejora la concordancia con los datos experimentales en disoluciones menos diluidas. Davies propuso la siguiente ecuación, que no contiene parámetros ajustables (*Davies*, págs. 39-43):

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0{,}51|z_+||z_-| \left[\frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + (I_m/m^\circ)^{1/2}} - 0{,}30(I_m/m^\circ) \right] \text{ en } H_2O \text{ a } 25\,^\circ\text{C} \quad (10.71)$$

La ecuación de Davies para $\log_{10} \gamma_+$ (o $\log_{10} \gamma_-$) se obtiene sustituyendo $z_+|z_-|$ por z_+^2 (o z_-^2) en (10.71). La modificación de Davies de la ecuación de Debye-Hückel tiene un error típico del 1,5 % para $I_m/m^\circ = 0{,}1$. El término lineal de (10.71) hace que $\gamma_{\pm}$ tenga un mínimo, aumentando luego con I_m de acuerdo con el comportamiento de la Figura 10.8. Cuando I_m/m° es mayor que 0,1, la concordancia de la ecuación de Davies con los datos experimentales disminuye; cuando $I_m/m^\circ = 0{,}5$, el error típico es del 5 al 10 %. Es mejor utilizar valores experimentales de $\gamma_{\pm}$, especialmente para las fuerzas iónicas superiores a 0,1 mol/kg, pero si no se dispone de los datos experimentales, la ecuación de Davies puede servir para estimar $\gamma_{\pm}$. La ecuación de Davies predice que todo electrólito 1:1 tiene el mismo valor de $\gamma_{\pm}$ a un valor dado de I_m. En realidad, los valores de $\gamma_{\pm}$ para electrólitos 1:1 sólo son iguales en el límite de alta dilución.

Al usar la ecuación de Debye-Hückel o la de Davies en una disolución conteniendo más de un electrólito, obsérvese que *todos* los iones de la disolución contribuyen a I_m en (10.62), pero que z_+ y $|z_-|$ en (10.70) y (10.71) se refieren a las cargas iónicas del electrólito para el cual se pretende calcular $\gamma_{\pm}$.

Cierta información sobre la ecuación de Davies ha sido suprimida en esta sección. Para más información, véase la Sección 10.9.

EJEMPLO 10.3

La ecuación de Davies

Utilice la ecuación de Davies para estimar $\gamma_{\pm}$ en disoluciones acuosas de $CaCl_2$ a 25 °C, con molalidades 0,001, 0,01 y 0,1 mol/kg.

Tenemos que $I_m \equiv \frac{1}{2}\sum_j z_j^2 m_j = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-) = \frac{1}{2}(4m_+ + m_-)$ [Ecuación (10.62)]. Por consiguiente, $m_+ = m_i$ y $m_- = 2m_i$, donde m_i es la molalidad estequiométrica del $CaCl_2$. La fuerza iónica es $I_m = \frac{1}{2}(4m_i + 2m_i) = 3\,m_i$. La ecuación de Davies (10.71) con $z_+ = 2$, $|z_-| = 1$, e $I_m = 3\,m_i$, se convierte en

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -1{,}02(3m_i/m^\circ)^{1/2}/[1 + (3m_i/m^\circ)^{1/2}] + 0{,}92m_i/m^\circ$$

Sustituyendo $m_i/m^\circ = 0{,}001$, 0,01 y 0,1, se obtienen los valores $\gamma_{\pm} = 0{,}887$, 0,722 y 0,538, respectivamente. Estos valores calculados se deben compa-

rar con los valores experimentales 0,888, 0,729 y 0,517 mostrados en la Sección 10.7. [De cara a establecer una comparación, la ecuación de Debye-Hückel (10.70) da 0,885, 0,707 y 0,435.]

EJERCICIO. Use la ecuación de Davies para estimar $\gamma_\pm$ a 25 °C para (*a*) una disolución de 0,001 mol/kg de $AlCl_3(ac)$; (*b*) una disolución de 0,001 mol/kg de $CuSO_4(ac)$. [*Respuesta*: (*a*) 0,781; (*b*) 0,761.]

En la década de 1970, Meissner y colaboradores encontraron que $\gamma_\pm$ de un electrólito fuerte en agua a 25 °C podía representarse con bastante exactitud por encima de fuerzas iónicas de 10 ó 20 mol/kg a través de una ecuación empírica que contiene únicamente un parámetro (simbolizado por q), cuyo valor es específico del electrólito (*Tester y Modell*, sec. 12.6). Así pues, si se conoce el valor de un único $\gamma_\pm$ a una molalidad no diluida, los coeficientes de actividad pueden ser calculados en un gran intervalo de molalidades. La ecuación de Meissner (también llamada ecuación de Kusik-Meissner) viene dada en el Problema 10.40. Meissner y colaboradores también desarrollaron procedimientos para tener en cuenta la dependencia de $\gamma_\pm$ con la temperatura y para calcular valores de $\gamma_\pm$ en disoluciones de algunos electrólitos.

También en la década de 1970, Pitzer y colaboradores desarrollaron ecuaciones para calcular valores de $\gamma_\pm$ en disoluciones acuosas concentradas de electrólitos [*Pitzer* (1995), caps. 17 y 18; *Pitzer* (1991), cap. 3]. Aunque la aproximación de Pitzer se basa en una teoría de la mecánica estadística de interacción entre iones en disolución, su ecuación presenta una dosis importante de empirismo, en la cual las formas matemáticas de algunos de los términos de las ecuaciones fueron escogidas teniendo en cuenta cuáles de ellas dan los mejores ajustes de los datos. Además, las ecuaciones contienen parámetros cuyos valores no se han calculado teóricamente, pero que se han escogido para ajustar datos de coeficientes de actividad o coeficientes de ósmosis para los electrólitos en cuestión.

Para una disolución acuosa de un único electrólito fuerte, la ecuación de Pitzer da $\ln \gamma_\pm$ en función de I_m, y contiene tres parámetros (denominados $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $C^{(\phi)}$) para electrólitos 1:1, 2:1, 3:1, 1:2 y 1:3 y cuatro parámetros ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, $C^{(\phi)}$) para un electrólito 2:2. Se han encontrado valores de los parámetros para aproximadamente 300 electrólitos a 25 °C. Para calcular $\gamma_\pm$ en una disolución que contiene varios electrólitos, es necesario el siguiente parámetro adicional: $\theta_{cc'}$ para cada par de cationes distintos, $\theta_{aa'}$ para cada par de aniones distintos, $\psi_{cc'a}$ para cada triplete de dos cationes distintos y un anión, y $\psi_{aa'c}$ para cada triplete de dos aniones distintos y un catión.

Por ejemplo, si se buscan los coeficientes de actividad de una disolución acuosa que contiene iones Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cl^- y SO_4^{2-}, se utilizan datos de disoluciones de un único electrólito de NaCl, Na_2SO_4, KCl, K_2SO_4, $MgCl_2$ y $MgSO_4$ para determinar $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ y $C^{(\phi)}$ para cada par catión-anión, y se utilizan datos de disoluciones de dos electrólitos de NaCl-Na_2SO_4, KCl-K_2SO_4, $MgCl_2$-$MgSO_4$, NaCl-KCl, Na_2SO_4-K_2SO_4, NaCl-$MgCl_2$, Na_2SO_4-$MgSO_4$, KCl-$MgCl_2$ y K_2SO_4-$MgSO_4$ (todos los posibles pares de electrólitos con un ion en común) para evaluar parámetros tales como $\theta_{Na,K}$ y $\psi_{Na,K,Cl}$ (encontrados a partir de datos de NaCl-KCl). Los datos de los parámetros θ y ψ son menos abundantes que los datos de parámetros de un único electrólito. En ausencia de datos de θ y ψ, se pueden tomar estos parámetros como cero. Las ecuaciones de Pitzer normalmente

dan resultados bastante exactos con la omisión de θ y ψ, pero éstos son requeridos para una buena exactitud.

Las ecuaciones de Pitzer son ampliamente utilizadas y han sido aplicadas para estudiar equilibrios de reacción y solubilidad en sistemas tales como el agua del mar, el mar Muerto, lagos, la salmuera de campos petrolíferos y aguas ácidas de drenajes mineros con excelentes resultados. La utilidad de las ecuaciones de Pitzer reside en el estudio de disoluciones de varios electrólitos, donde normalmente funciona mejor que el modelo de Meissner (J. F. Zemaitis et al., *Handbook of Aqueous Electrolytes*, Design Institute for Physical Property Data, 1986).

Para disoluciones multicomponentes de electrólitos con fuerzas iónicas superiores a 10 ó 15 mol/kg, las ecuaciones de Pitzer normalmente no son aplicables. Tales altas fuerzas iónicas aparecen en aerosoles atmosféricos, como es el aerosol marino, donde la evaporación de agua genera disoluciones sobresaturadas de NaCl. (El flujo de sal marina entre los océanos y la atmósfera se estima en 10^{15} g por año.) Pitzer y colaboradores desarrollaron una versión de las ecuaciones de Pitzer basada en el uso de fracciones molares en lugar de molalidades, y que se aplica a concentraciones extremadamente altas [véase *Pitzer* (1995), págs. 308-316].

10.9 ASOCIACIÓN IÓNICA

En la Sección 10.6 se asumió que un electrólito fuerte en disolución acuosa existe completamente en forma de iones. En realidad, esta idea es incorrecta, y (excepto para electrólitos 1:1) hay una cantidad significativa de asociación entre iones con carga opuesta en disolución que conduce a pares iónicos. Para un electrólito verdadero, partimos de iones en el cristal, obtenemos iones solvatados al disolverse el cristal, y posteriormente aparece un cierto grado de asociación de los iones solvatados para formar pares iónicos en disolución. El equilibrio de formación de los pares iónicos es

$$M^{z_+}(dis) + X^{z_-}(dis) \rightleftharpoons MX^{z_+ + z_-}(dis) \tag{10.72}$$

Por ejemplo, en una disolución acuosa de $CaNO_3(ac)$, (10.72) se expresa como $Ca^{2+}(ac) + NO_3^-(ac) \rightleftharpoons Ca(NO_3)^+(ac)$.

El concepto de pares iónicos fue introducido en 1926 por Bjerrum (*Bockris y Reddy*, vol. I, sec. 3.8; *Davies*, cap. 15), quien propuso (de una manera un tanto arbitraria) que dos iones con cargas opuestas que se acercan lo suficiente para hacer que la energía potencial de atracción entre ellos sea mayor en magnitud que $2kT$ [donde k es la constante de Boltzmann (3.57)] deben ser considerados un par iónico. Bjerrum usó un modelo similar al de Debye y Hückel para encontrar una expresión teórica del grado de asociación en pares iónicos en función de la concentración del electrólito, z_+, z_-, T, ε_r y el diámetro iónico medio a. Su teoría indicaba que en agua, la asociación en pares iónicos es normalmente despreciable para electrólitos 1:1, pero que puede ser bastante apreciable para electrólitos con mayores valores de $z_+|z_-|$, incluso a bajas concentraciones. Al aumentar z_+ y $|z_-|$, la magnitud de la atracción electrostática interiónica también crece y la asociación iónica aumenta.

El agua como disolvente tiene una constante dieléctrica alta (debido a la polaridad de sus moléculas). En disolventes con valores de ε_r más bajos, la magnitud de la energía de atracción electrostática es mayor que en disoluciones acuosas. Por

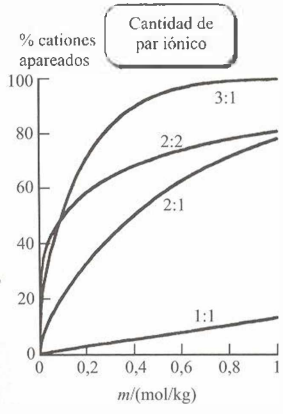


FIGURA 10.10
Cantidades típicas de par iónico en agua frente a la molalidad a 25 °C. (Véanse Problemas 11.17 y 11.22 para el método empleado para calcular las curvas.)

consiguiente, la formación de pares iónicos en estos disolventes es superior que en agua. Incluso para electrólitos 1:1, la formación de pares iónicos es importante en disolventes con constantes dieléctricas bajas.

La asociación iónica reduce el número de iones en la disolución y por tanto su conductividad eléctrica. Por ejemplo, en disoluciones de $CaSO_4$, los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} se asocian para formar pares iónicos $CaSO_4$ neutros; en disoluciones de MgF_2, los iones F^- y Mg^{2+} forman pares iónicos MgF^+. La mejor forma de determinar el grado de asociación de una disolución de un electrólito es a partir de medidas de conductividad (Sec. 16.6). Por ejemplo, se sabe que el $MgSO_4$ en agua a 25 °C con una molalidad de 0,001 mol/kg está asociado en un 10 %; el $CuSO_4$ en agua a 25 °C está asociado en un 35 % cuando la disolución es 0,01 mol/kg y en un 57 % si la molalidad es 0,1 mol/kg. A partir de datos de conductividad, se puede calcular la constante de equilibrio de la reacción de asociación iónica $M^{z_+} + X^{z_-} \rightleftharpoons MX^{z_+ + z_-}$. Dichos datos indican que en el caso de electrólitos 1:1, la asociación iónica en disoluciones acuosas diluidas carece de importancia, pero puede ser significativa en las disoluciones concentradas; para la mayoría de los electrólitos con valores de $z_+|z_-|$ más altos, la asociación iónica es importante tanto en disoluciones diluidas como en las concentradas. En el límite de dilución infinita, el grado de asociación tiende a cero. En la Figura 10.10 se representa el tanto por ciento de cationes que están en forma de pares iónicos frente a la molalidad en disolución acuosa para electrólitos típicos 1:1, 2:1, 2:2 y 3:1.

Las medidas de conductividad han demostrado que las conclusiones cualitativas de la teoría de Bjerrum son en general correctas, pero en ocasiones no existe concordancia con los datos experimentales.

Es conveniente distinguir entre pares iónicos e iones complejos. La formación de un ion complejo es corriente en disoluciones acuosas de haluros de metales de transición. En los iones complejos $AgCl(ac)$ y $AgCl_2^-(ac)$, los iones Cl^- están en contacto directo con el ion central Ag^+, y cada enlace Ag—Cl tiene una cantidad considerable de carácter covalente. Por el contrario, los iones positivo y negativo de un par iónico suelen conservar al menos parte de sus envolturas de disolvente y se mantienen unidos por fuerzas iónicas (electrostáticas). El espectro de absorción de la disolución puede usarse con frecuencia para distinguir entre la formación de un par iónico y de un ion complejo. En algunas disoluciones están presentes, a la vez, pares iónicos e iones complejos.

Termodinámica de pares iónicos. Teniendo en cuenta la formación de pares iónicos $MX^{z_+ + z_-}$ [Ec. (10.72)], el tratamiento termodinámico llevado a cabo en la Sección 10.6 para una disolución que contiene n_i moles de un electrólito fuerte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ en un disolvente A se modifica como sigue.

Sea n_A, n_+, n_-, y n_{IP} y μ_A, μ_+, μ_-, y μ_{IP} el número de moles y los potenciales químicos de A, M^{z_+}, X^{z_-} y $MX^{z_+ + z_-}$, respectivamente. Incluyendo la formación del par iónico, la ecuación de Gibbs (10.36) se convierte en

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_+\,dn_+ + \mu_-\,dn_- + \mu_{IP}\,dn_{IP} \qquad (10.73)$$

Si no se forman pares iónicos, el número de cationes y aniones para $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ serían $n_+ = \nu_+ n_i$ y $n_- = \nu_- n_i$ [Ec. (10.33)]. Con la formación del par iónico, el número de moles de cationes y aniones se ven reducidos por n_{IP} [Ec. (10.72)]:

$$n_+ = \nu_+ n_i - n_{IP}, \qquad n_- = \nu_- n_i - n_{IP} \qquad (10.74)$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + \mu_+(\nu_+\,dn_i - dn_{IP}) + \mu_-(\nu_-\,dn_i - dn_{IP}) + \mu_{IP}\,dn_{IP}$$

Utilizando la condición de equilibrio $\mu_{IP} = \mu_+ + \mu_-$ para la reacción de formación del par iónico (10.72) se simplifica dG:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn_A + (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)\,dn_i \qquad (10.75)$$

que coincide con (10.37) en ausencia de pares iónicos.

El potencial químico $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ del electrólito como un todo es de esta forma el mismo que (10.38). Por consiguiente, la Ecuación (10.46) para μ_i es todavía válida. Sin embargo, las molalidades m_+ y m_- en (10.46) han cambiado. Sea α la fracción de iones M^{z+} que *no* se asocia con los iones X^{z-} para formar pares iónicos. Si no se diera la asociación iónica, el número de moles de M^{z+} en la disolución sería $\nu_+ n_i$, donde n_i es el número de moles de $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ usados para preparar la disolución. Con asociaciones de iones, el número de moles de M^{z+} viene dado por $n_+ = \alpha\nu_+ n_i$. Hay un total de $\nu_+ n_i$ moles de M en la disolución, parte en forma de iones M^{z+} y parte en forma de pares iónicos $MX^{z+ + z-}$ [Ec. (10.74)]. Por tanto, el número de moles del par iónico es

$$n_{IP} = \nu_+ n_i - n_+ = \nu_+ n_i - \alpha\nu_+ n_i = (1 - \alpha)\nu_+ n_i$$

Hay un total de $\nu_- n_i$ moles de X presentes, parte en forma de X^{z-} y parte en los pares iónicos. Luego el número de moles de X^{z-} es

$$n_- = \nu_- n_i - n_{IP} = [\nu_- - (1 - \alpha)\nu_+]n_i$$

Dividiendo las ecuaciones de n_+ y n_- por la masa del disolvente, obtenemos las molalidades

$$m_+ = \alpha\nu_+ m_i, \qquad m_- = [\nu_- - (1 - \alpha)\nu_+]m_i$$

Sustituyendo estas molalidades en la Ecuación (10.46) para μ_i y usando (10.45) y (10.50) para ν y $\nu_\pm$, obtenemos (tras un poco de álgebra; Problema 10.44)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm^\dagger m_i/m^\circ) \qquad \text{para un electrólito fuerte} \qquad (10.76)$$

$$\gamma_\pm^\dagger \equiv \alpha^{\nu_+/\nu_-}[1 - (1 - \alpha)(\nu_+/\nu_-)]^{\nu_-/\nu}\gamma_\pm, \qquad (\gamma_\pm^\dagger)^\infty = 1 \qquad (10.77)$$

donde la daga indica que $\gamma_\pm^\dagger$ tiene en cuenta la formación del par iónico. El valor a dilución infinita de $\gamma_\pm^\dagger$ se obtiene de su definición en (10.77) y de $\gamma_\pm^\infty = 1$ [Ec. (10.47)] y del hecho de que el grado de asociación iónica tiende a cero a dilución infinita ($\alpha^\infty = 1$). Si $\nu_+ = \nu_-$, entonces $\gamma_\pm^\dagger = \alpha\gamma_\pm$ (Prob. 10.43).

La Ecuación (10.76) se diferencia de (10.51) para un electrólito sin asociación iónica en que $\gamma_\pm$ aparece sustituido por $\gamma_\pm^\dagger$. La comparación entre (10.51) y (10.76) muestra que

$$\gamma_\pm^\dagger = \gamma_\pm \qquad \text{si no hay asociación iónica}$$

Este resultado también se deduce al sustituir $\alpha = 1$ en (10.77).

En ocasiones resulta difícil determinar el grado de asociación de formación de pares iónicos, de tal forma que α puede ser desconocido en (10.77). Por tanto (véase la Sección 10.7), se mide y se tabula $\gamma_\pm^\dagger$, en vez de $\gamma_\pm$, para electrólitos fuertes. El coeficiente de actividad $\gamma_\pm^\dagger$ se desvía de 1 debido a: (*a*) desviaciones de la disolu-

ción con respecto al comportamiento de disolución diluida ideal, y (*b*) formación de pares iónicos, que hace que α sea menor que 1 en (10.77). Aunque en realidad es el valor de $\gamma_\pm^\dagger$ el que se encuentra tabulado en el caso de electrólitos fuertes, en ocasiones se usa el símbolo $\gamma_\pm$ en lugar de $\gamma_\pm^\dagger$ en las tablas (como en la Tabla 10.2). Pero en rigor, $\gamma_\pm = \gamma_\pm^\dagger$ solamente cuando no hay formación de pares iónicos.

El hecho de tener en cuenta la asociación iónica mejora la exactitud de la ecuación de Debye-Hückel. La formación de pares iónicos reduce el número de iones en disolución. En el cálculo de la fuerza iónica no se incluyen los iones que forman pares iónicos neutros. Además, se usa (10.77) para relacionar el coeficiente de actividad $\gamma_\pm$ calculado por la teoría de Debye-Hückel con el coeficiente de actividad $\gamma_\pm^\dagger$ observado experimentalmente. Estos procedimientos deberían ser seguidos también cuando se usen las ecuaciones de Davies (véase Problema 10.47). En el ejemplo de la ecuación de Davies (Ejem. 10.3) se ha ignorado el par iónico. Esta es una aproximación razonablemente buena para disoluciones diluidas como se da en ese caso.

Tener en cuenta el par iónico complica considerablemente los cálculos en una disolución de varios electrólitos, puesto que deben incluirse y ser resueltos un mayor número de equilibrios de pares iónicos. Las constantes de equilibrio de una reacción de formación de pares iónicos no son a menudo conocidas con exactitud. Además, el par iónico no puede tener en cuenta de forma completa todos los efectos de la asociación iónica, porque a altas concentraciones de iones con $|z| > 1$, tres iones pueden asociarse entre ellos formando iones triples. Para evitar las complicaciones introducidas por la formación de pares iónicos, algunos autores prefieren ignorar dicha formación. De esta forma, el modelo de Pitzer de la Sección 10.8 asume que no hay formación de pares iónicos. Los parámetros de Pitzer son escogidos para ajustar datos experimentales de coeficientes de actividad, por tanto los valores de estos parámetros incorporan implícitamente los efectos del par iónico. Algunos autores han utilizado las ecuaciones de Pitzer teniendo en cuenta de forma explícita la formación del par iónico para obtener mejores resultados que los obtenidos por dichas ecuaciones donde el par iónico es ignorado [véase *Pitzer* (1991), págs. 294, 306, 307]. Cuando este procedimiento es utilizado, los parámetros de Pitzer son modificados respecto a sus valores habituales.

Las ecuaciones Pitzer y Meissner no consideran explícitamente la formación del par iónico, y de ahí que se calcule I_m asumiendo que cada electrólito está presente únicamente como iones, y estas ecuaciones se han concebido para determinar los coeficientes de actividad $\gamma_\pm^\dagger$ observados experimentalmente.

10.10

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL ESTADO NORMAL DE LOS COMPONENTES DE UNA DISOLUCIÓN

Para tratar el equilibrio químico en disoluciones, debemos tabular las propiedades termodinámicas del estado normal de los componentes de la disolución. ¿Cómo se determinan dichas propiedades?

Disoluciones no electrolíticas. Para disoluciones no electrolíticas en las que se usa el Convenio I, los estados normales son las sustancias puras, y sabemos cómo determinar las propiedades del estado normal de los componentes puros (véase Capítulo 5).

Para solutos sólidos y gaseosos, la escala de molalidades es la más comúnmente usada. Los valores normales de la energía de formación de Gibbs y de la entalpía de formación de la sustancia i en disolución a la temperatura T se definen por

$$\Delta_f G_T^\circ\,(i,\, dis) \equiv \mu_{m,i}^\circ(T,\, P^\circ) - G_{\text{elem}}^\circ(T) \tag{10.78}$$

$$\Delta_f H_T^\circ\,(i,\, dis) \equiv \overline{H}_{m,i}^\circ(T,\, P^\circ) - H_{\text{elem}}^\circ(T) \tag{10.79}$$

donde i, *dis* indica que la sustancia i se encuentra disuelta en un disolvente; $\mu_{m,i}^\circ$ y $\overline{H}_{m,i}^\circ$ son la energía de Gibbs y la entalpía molares parciales normales en la escala de molalidades de i en la disolución, y G_{elem}° y H_{elem}° son la energía de Gibbs normal y la entalpía normal de los elementos puros y separados necesarios para formar 1 mol de compuesto i. Una forma de determinar las propiedades termodinámicas del estado normal en la escala de molalidades es hacerlo a partir de datos de solubilidad —el hecho de que en la disolución saturada μ_i sea igual a μ_i^* nos permite relacionar las propiedades de las sustancias en disolución con las de las sustancias puras. El siguiente ejemplo muestra cómo lograr esto.

EJEMPLO 10.4

Propiedades del estado normal de un soluto

La molalidad de una disolución saturada de sacarosa en agua a 25 °C y 1 bar es 6,05 mol/kg. Medidas de la presión de vapor y la ecuación de Gibbs-Duhem dan $\gamma_m(C_{12}H_{22}O_{11}) = 2{,}87$ en la disolución saturada. Para la sacarosa pura a 25 °C, $\Delta_f G^\circ = -1544$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ = -2221$ kJ/mol y $S_m^\circ = 360$ J/(mol K). A 25 °C y 1 bar, el calor diferencial de la disolución de sacarosa en agua es 5,9 kJ/mol a dilución infinita. Calcule $\Delta_f G_{298}^\circ$, $\Delta_f H_{298}^\circ$ y $\overline{S}_{298}^\circ$ del $C_{12}H_{22}O_{11}(ac)$.

Usando la condición de igualdad de potenciales químicos en el equilibrio de fases, igualamos μ de la sacarosa pura a μ de la sacarosa en la disolución saturada. μ de la sacarosa en disolución viene dada por $\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ)$ [Ec. (10.25)], con lo que tenemos

$$G_{m,i}^*(T,\, P^\circ) = \mu_{m,i}^\circ(T,\, P^\circ) + RT \ln (\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ) \tag{10.80}$$

donde $\gamma_{m,i,\text{sat}}$ y $m_{i,\text{sat}}$ son el coeficiente de actividad de la sacarosa y su molalidad en la disolución saturada; $m^\circ \equiv 1$ mol/kg, y $G_{m,i}^*$ es el valor de G molar para la sacarosa pura. Restando a ambos miembros de (10.80) $G_{\text{elem}}(T,\, P^\circ)$, obtenemos

$$G_{m,i}^* - G_{\text{elem}} = \mu_{m,i}^\circ - G_{\text{elem}} + RT \ln (\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ)$$

Por definición, el primer miembro de esta igualdad es $\Delta_f G^\circ$ de la sacarosa pura; $\mu_{m,i}^\circ - G_{\text{elem}}$ del segundo miembro es $\Delta_f G^\circ\,(ac)$ de la sacarosa en disolución [Ec. (10.78)]. Por tanto,

$$\Delta_f G^\circ(i^*) = \Delta_f G^\circ\,(i,\, dis) + RT \ln (\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ) \tag{10.81}$$

$$-1544 \text{ kJ/mol} = \Delta_f G^\circ(\text{sacarosa},\, ac) + \\ + [8{,}314 \text{ J/(mol K)}]\,(298 \text{ K}) \ln (2{,}87 \times 6{,}05)$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{sacarosa},\, ac) = -1551 \text{ kJ/mol}$$

Para calcular $\Delta_f H^\circ$ de la sacarosa en disolución, comenzamos calculando $\Delta H^\infty_{\text{dif}}$ de la sacarosa, que es la diferencia entre la entalpía molar parcial de la sacarosa en agua a dilución infinita y la entalpía molar de la sacarosa pura, a 1 bar: $\Delta H^\infty_{\text{dif},i} = \overline{H}_i^\infty - H^*_{m,i}$ [Ec. (9.38)]. Pero $\overline{H}_i^\infty = \overline{H}^\circ_{m,i}$ [Ec. (10.27)], así que

$$\Delta H^\infty_{\text{dif},i} = \overline{H}_i^\infty - H^*_{m,i} = \overline{H}^\circ_{m,i} - H^*_{m,i} = (\overline{H}^\circ_{m,i} - H^\circ_{\text{elem}}) - (H^*_{m,i} - H^*_{\text{elem}})$$

$$\Delta H^\infty_{\text{dif},i} = \Delta_f H^\circ(i, dis) - \Delta_f H^\circ(i^*) \qquad (10.82)$$

$$5{,}9 \text{ kJ/mol} = \Delta_f H^\circ(\text{sacarosa}, ac) - (-2221 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{sacarosa}, ac) = -2215 \text{ kJ/mol}$$

Empleando

$$\Delta_f G^\circ(i, dis) = \Delta_f H^\circ(i, dis) - T\,\Delta_f S^\circ(i, dis) \qquad (10.83)$$

se obtiene $\overline{S}^\circ_{298}(\text{sacarosa}, ac) = 408$ J/(mol K) (Prob. 10.49).

EJERCICIO. Reste a $\mu_i^\circ = \overline{H}_i^\circ - T\overline{S}_i^\circ$ [Ec. (9.28)] las propiedades termodinámicas del estado normal de los elementos para obtener la Ecuación (10.83).

Disoluciones de electrólitos. Las propiedades termodinámicas del estado normal para solutos electrolíticos pueden calcularse por el mismo método que ha sido empleado para la sacarosa(*ac*) en el ejemplo anterior. Para un electrólito en disolución, $\mu_i = \mu^\circ_{m,i} + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)$ [Ec. (10.51)]. Igualando μ_i de la disolución saturada a μ del electrólito sólido puro, se obtiene la siguiente ecuación [análoga a (10.81)] para el electrólito *i*:

$$\Delta_f G^\circ(i^*) = \Delta_f G^\circ(i, dis) + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_{\pm,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ) \qquad (10.84)$$

Partiendo de las Ecuaciones (10.82) y (10.83), podemos calcular $\Delta_f H^\circ$ y $\overline{S}^\circ$ del electrólito *i* en la disolución.

En disoluciones de electrólitos, podemos trabajar con las propiedades termodinámicas (μ_i, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$, etc.) del electrólito como un todo, y estas propiedades se pueden determinar experimentalmente. Supongamos que tenemos 30 cationes y 30 aniones comunes. Esto significa que debemos medir propiedades termodinámicas de 900 electrólitos en agua. Si pudiésemos determinar los potenciales químicos μ_+ y μ_- de un solo ion, necesitaríamos entonces medir valores solamente para 60 iones, ya que la μ_i de un electrólito puede determinarse partiendo de $\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$ [Ec. (10.38)]. Desgraciadamente, los potenciales químicos de un solo ion no pueden determinarse experimentalmente. Lo que se hace es asignar valores arbitrarios a las propiedades termodinámicas del ion H^+ en disolución acuosa. Las propiedades termodinámicas de los restantes iones en disolución acuosa son entonces tabuladas en relación al $H^+(ac)$.

El convenio que se ha adoptado es que $\Delta_f G^\circ$ del ion H^+ en disolución acuosa es cero a cualquier temperatura:

$$\Delta_f G^\circ_T[H^+(ac)] = 0 \qquad \text{por convenio} \qquad (10.85)$$

La reacción de formación del $H^+(ac)$ en su estado normal a la temperatura T y presión 1 bar $\equiv P^\circ$, a partir de H_2 en su estado normal, es

$$\tfrac{1}{2}H_2(\text{gas ideal}, P^\circ) \rightarrow H^+(ac, m = m^\circ, \gamma_m = 1) + e^-(en) \qquad (10.86)$$

donde $e^-(en)$ indica 1 mol de electrones en un determinado estado normal, que dejaremos sin especificar. Cualquiera que sea el valor real de ΔG° de (10.86), dicho valor se eliminaría al calcular las variaciones de las propiedades termodinámicas de reacciones iónicas en disoluciones acuosas. El valor de ΔG° de (10.86) no se cancela en cálculos de reacciones que involucran el transporte de iones de una fase a otra, por ejemplo, la reacción $H^+(g) \rightarrow H^+(ac)$, o en semirreacciones, como por ejemplo (10.86). Por tanto, el convenio (10.85) no se puede usar para calcular magnitudes termodinámicas en reacciones de transporte de iones o en semirreacciones. Tales reacciones no se pueden estudiar bien experimentalmente, pero sí es posible tratarlas teóricamente usando la mecánica estadística.

Tenemos que $d\,\Delta G^\circ/dT = -\Delta S^\circ$. Y puesto que ΔG° de (10.86) se toma cero a cualquier temperatura, $d\,\Delta G^\circ/dT$ de (10.86) es igual a cero y ΔS° de la reacción (10.86) de formación del $H^+(ac)$ es cero a cualquier temperatura:

$$\Delta_f S_T^\circ[H^+(ac)] = 0 \qquad \text{por convenio} \qquad (10.87)$$

También tenemos que para la reacción (10.86), $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\,\Delta S^\circ = 0 + 0 = 0$. Por tanto,

$$\Delta_f H_T^\circ[H^+(ac)] = 0 \qquad \text{por convenio} \qquad (10.88)$$

En las tablas de propiedades termodinámicas de iones, la entropía del estado normal y la capacidad calorífica de $H^+(ac)$ a cualquier temperatura se toma como cero por convenio:

$$\overline{S}_T^\circ[H^+(ac)] = 0 \qquad \text{por convenio} \qquad (10.89)$$

$$\overline{C}_{P,T}^\circ[H^+(ac)] = 0 \qquad \text{por convenio} \qquad (10.90)$$

Una vez que hemos adoptado los convenios para el $H^+(ac)$, podemos determinar las propiedades termodinámicas de los iones en disolución acuosa en relación a las del $H^+(ac)$, como veremos a continuación. Para un electrólito i en disolución, con la fórmula $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, la Ecuación (10.44) nos da $\mu_i^\circ = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ$, donde se ha usado la escala de molalidades. Restando G_{elem}° a cada miembro de la ecuación anterior y usando (10.78) y las ecuaciones correspondientes para los iones, se tiene:

$$\Delta_f G^\circ[i(ac)] = \nu_+\Delta_f G_+^\circ + \nu_-\Delta_f G_-^\circ \qquad (10.91)$$

donde $\Delta_f G_+^\circ$ y $\Delta_f G_-^\circ$ son $\Delta_f G^\circ$ del catión y del anión, respectivamente. Por ejemplo, $\Delta_f G_T^\circ\,[BaCl_2(ac)] = \Delta_f G_T^\circ\,[Ba^{2+}(ac)] + 2\,\Delta_f G_T^\circ[Cl^-(ac)]$.

Relaciones similares pueden obtenerse a partir de (10.44) para $\overline{S}^\circ$ y para $\Delta_f H^\circ$ (Prob. 10.55):

$$\overline{S}^\circ[i(ac)] = \nu_+\overline{S}_+^\circ + \nu_-\overline{S}_-^\circ \qquad (10.92)$$

$$\Delta_f H^\circ[i(ac)] = \nu_+\Delta_f H_+^\circ + \nu_-\Delta_f H_-^\circ \qquad (10.93)$$

La relación $\overline{V}_i^{\infty} = \nu_+ \overline{V}_+^{\infty} + \nu_- \overline{V}_-^{\circ}$ (equivalente a $\overline{V}_i^{\circ} = \nu_+ \overline{V}_+^{\circ} + \nu_- \overline{V}_-^{\circ}$) fue usada anteriormente en el Problema 9.16. En estas ecuaciones, para un ion dado, el estado normal es el estado ficticio para el cual m/m° y γ_m son iguales a 1.

Las propiedades del electrólito i en los primeros miembros de las Ecuaciones (10.91) a (10.93) pueden medirse experimentalmente. Las observaciones realizadas sobre el electrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}(ac)$ junto con los convenios adoptados para el $H^+(ac)$ nos permiten determinar las propiedades termodinámicas del $X^{z-}(ac)$ relativas a las de $H^+(ac)$. Entonces, las propiedades termodinámicas de $M^{z+}(ac)$ pueden determinarse a partir de medidas realizadas sobre el $M_{\nu_+}X_{\nu_-}(ac)$. Para ejemplos, véanse los Problemas 10.58 y 10.59.

Los valores de algunas propiedades termodinámicas convencionales del estado normal de una serie de iones en agua a 25 °C se encuentran tabuladas en el Apéndice.

Las propiedades termodinámicas (10.91) a (10.93) para un electrólito considerado como un todo en disolución acuosa se indican por la designación del estado *ai* (de *acuoso* e *ionizado*) en las tablas de la NBS (Sec. 5.9). Las propiedades termodinámicas para pares iónicos, iones complejos e iones sencillos en disolución acuosa se indican por *ao* (de *acuoso* y *no ionizado*). Así, las tablas de la NBS dan, a 298 K, $\Delta_f G^{\circ}[ZnSO_4(ai)] = -891{,}6$ kJ/mol para el electrólito ionizado $ZnSO_4$ [Ec. (10.91)] y $\Delta_f G^{\circ}[ZnSO_4(ao)] = -904{,}9$ kJ/mol para el par iónico $ZnSO_4(ac)$ (Sec. 10.9).

Debido al fuerte ordenamiento producido por la hidratación de los iones, en ocasiones, al disolver una sal en agua, ΔS° puede resultar negativo, a pesar de que se destruye un cristal altamente ordenado y de baja entropía y de que se mezclan dos sustancias puras.

10.11 MEZCLAS DE GASES NO IDEALES

Mezclas de gases no ideales. El **estado normal** del componente i de una mezcla de gases no ideales se toma como el gas i puro a la temperatura T de la mezcla, a 1 bar de presión, y de tal modo que i se comporte como gas ideal. Esta es la misma elección de estado normal que la que se realizó en la Sección 5.1 para un gas no ideal puro y en la Sección 6.1 para un componente de una mezcla de gases ideales. Las propiedades termodinámicas de este estado normal ficticio pueden ser calculadas una vez se conozca el comportamiento del gas real.

La *actividad* a_i de un componente de una mezcla de gases no ideales se define, al igual que en (10.3), como

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^{\circ})/RT] \tag{10.94}$$

donde μ_i es el potencial químico del gas i en la mezcla y μ_i° es el potencial químico de i en su estado normal. Tomando logaritmos, tenemos, de manera similar a (10.4), que

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i \tag{10.95}$$

La elección del estado normal (con $P = 1$ bar) hace que μ_i° dependa solamente de T para un componente de una mezcla de gases no ideales.

La **fugacidad** f_i de un componente de cualquier mezcla de gases se define como $f_i \equiv a_i \times 1$ bar:

$$f_i/P^\circ = a_i \quad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \tag{10.96}$$

Puesto que a_i es adimensional, f_i tiene unidades de presión. Y dado que en (10.94) μ_i es una propiedad intensiva que depende de T, P y de las fracciones molares de la mezcla, f_i es una propiedad intensiva que depende de estas variables: $f_i = f_i(T, P, x_1, x_2, \cdots)$. La Ecuación (10.95) se convierte en

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (f_i/P^\circ) \tag{10.97}*$$

Para una mezcla de gases ideales, la Ecuación (6.4) sería

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$$

Comparando con la Ecuación (10.97), se demuestra que la *fugacidad f_i desempeña el mismo papel en una mezcla de gases no ideales que la presión parcial P_i en una mezcla de gases ideales.* La mecánica estadística demuestra que en el límite de presión cero, μ_i se aproxima a μ_i^{id}. Además, μ_i° en (10.97) es la misma que μ_i° en una mezcla de gases ideales. Por tanto, f_i en (10.97) debe aproximarse a P_i cuando la presión de la mezcla P tiende a cero y el gas se convierte en ideal:

$$f_i \to P_i \text{ cuando } P \to 0 \qquad \text{o} \qquad \lim_{P \to 0} (f_i/P_i) = 1 \tag{10.98}$$

La presión parcial P_i del gas i en una mezcla no ideal (o ideal) se define como $P_i \equiv x_i P$ [Ec. (1.23)]. La desviación de la fugacidad f_i con respecto a la presión parcial P_i en una mezcla gaseosa se mide mediante el **coeficiente de fugacidad** ϕ_i (fi i) del gas i. La definición de ϕ_i es $\phi_i \equiv f_i/P_i \equiv f_i/x_i P$, así que

$$f_i = \phi_i P_i = \phi_i x_i P \tag{10.99}*$$

Al igual que f_i, ϕ_i es una función de T, P y las fracciones molares. (No existe ninguna relación entre el coeficiente de fugacidad ϕ_i y el coeficiente osmótico ϕ visto en la Sección 10.7.)

Para una mezcla de gases ideales, $f_i = P_i$ y $\phi_i = 1$ para cada componente.

> Restando $\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ de (10.97) obtenemos $\ln (f_i/P_i) = (\mu_i - \mu_i^{\text{id}})/RT$, o bien $f_i = P_i \exp[(\mu_i - \mu_i^{\text{id}})/RT]$. La presión normal P° no aparece en esta ecuación, de forma que f_i y ϕ_i ($\equiv f_i/P_i$) son independientes de la elección de presión del estado normal P°.

El formalismo de las fugacidades y coeficientes de fugacidad no sirve de nada si no somos capaces de obtener los valores de f_i y ϕ_i a partir de datos experimentales. Mostramos ahora cómo hacer esto. La Ecuación (9.31) dice $(\hat{\partial}\mu_i/\hat{\partial}P)_{T,n_j} = \overline{V}_i$; por tanto, $d\mu_i = \overline{V}_i\, dP$ a T y n_j constantes, donde n_j constante significa que el número de moles de todas las sustancias, incluido n_i, se mantiene fijo. La Ecuación (10.97) da $d\mu_i = RT\, d \ln f_i$ a T y n_j constantes. Igualando ambas expresiones de $d\mu_i$, obtenemos $RT\, d \ln f_i = \overline{V}_i\, dP$ y

$$d \ln f_i = (\overline{V}_i/RT)\, dP \qquad T, n_j \text{ constantes} \tag{10.100}$$

Puesto que $f_i = \phi_i x_i P$ [Ec. (10.94)], tenemos que $\ln f_i = \ln \phi_i + \ln x_i + \ln P$ y $d \ln f_i = d \ln \phi_i + d \ln P = d \ln \phi_i + (1/P)\, dP$, ya que x_i es fijo a una composición constante. Por tanto, (10.100) pasa a ser

$$d \ln \phi_i = (\bar{V}_i/RT)\, dP - (1/P)\, dP$$

$$\ln \frac{\phi_{i,2}}{\phi_{i,1}} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \qquad T,\ n_j \text{ constantes}$$

donde hemos integrado desde el estado 1 al 2. En el límite $P_1 \to 0$, tenemos que $\phi_{i,1} \to 1$ [Ec. (10.98)], por lo que nuestro resultado final es

$$\ln \phi_{i,2} = \int_0^{P_2} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \qquad T,\ n_j \text{ constantes} \tag{10.101}$$

Para determinar el coeficiente de fugacidad del gas i en una mezcla a la temperatura T, presión (total) P_2 y de una cierta composición, medimos el volumen molar parcial $\bar{V}_i$ de la mezcla como una función de la presión; a continuación representamos $\bar{V}_i/RT - 1/P$ frente a P y medimos el área bajo la curva desde $P = 0$ hasta $P = P_2$. Una vez conocida $\phi_{i,2}$, calculamos $f_{i,2}$ mediante (10.99). Conocidas las fugacidades f_i en un intervalo de T, P y composición, los potenciales químicos μ_i en la Ecuación (10.97) son conocidos en este intervalo. A partir de los μ_i, podemos calcular todas las propiedades termodinámicas de la mezcla.

Gas no ideal puro. Para el caso especial de una mezcla de gases no ideales de un solo componente, el volumen molar parcial $\bar{V}_i$ coincide con el volumen molar V_m del gas, y las Ecuaciones (10.97), (10.98), (10.99) y (10.101) se transforman en

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln (f/P^\circ) \tag{10.102}$$

$$f = \phi P, \qquad f \to P \text{ cuando } P \to 0 \tag{10.103}$$

$$\ln \phi_2 = \int_0^{P_2} \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \qquad T \text{ constante} \tag{10.104}$$

siendo f función de T y P; $f = f(T, P)$.

La integral en (10.104) puede calcularse a partir de valores medidos de V_m frente a P (Prob. 10.65) o de una ecuación de estado. El uso de la ecuación del virial (8.5) en (10.104) conduce al sencillo resultado (Probl. 10.61)

$$\ln \phi = B^\dagger(T)P + \tfrac{1}{2}C^\dagger(T)P^2 + \tfrac{1}{3}D^\dagger(T)P^3 + \cdots \tag{10.105}$$

De acuerdo con la ley de los estados correspondientes (Sec. 8.7), distintos gases a la misma presión y temperatura reducidas tienen aproximadamente el mismo coeficiente de fugacidad. La Figura 10.11 muestra representaciones de ϕ (promediados para varios gases) frente a P_r a varios valores de T_r. [Para más gráficas y tablas, véanse R. H. Newton, *Ind. Eng. Chem.*, **27,** 302 (1935); R. H. Perry y C. H. Chilton, *Chemical Engineer's Handbook,* 5.ª ed., McGraw-Hill, 1973, págs. 4-52; *Reid, Praustnitz y Poling,* sec. 5-4.]

La Figura 10.12 muestra gráficas de ϕ y f frente a P para el CH_4 a 50° C. Cuando ϕ es menor que 1, $G_m = \mu = \mu^\circ + RT \ln (\phi P/P^\circ)$ del gas es menor que

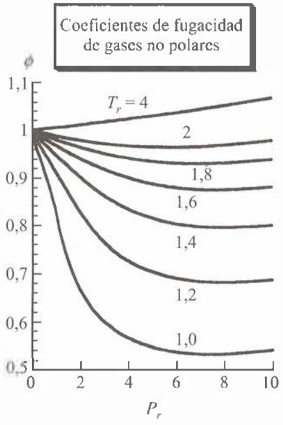


FIGURA 10.11
Coeficientes de fugacidad ϕ de gases no polares en función de variables reducidas.

$G_m^{id} = \mu^{id} = \mu^\circ + RT \ln (P/P^\circ)$ correspondiente al gas ideal; el gas es más estable que el correspondiente gas ideal, debido a las atracciones intermoleculares.

El concepto de fugacidad se extiende en ocasiones a las fases líquida y sólida, pero esto es una duplicación innecesaria del concepto de actividad.

Determinación de fugacidades de una mezcla. La Ecuación (10.97) nos da μ_i para cada componente de una mezcla de gases no ideales en términos de la fugacidad f_i de i. Puesto que todas las propiedades termodinámicas derivan de μ_i, en principio tenemos resuelto el problema de la termodinámica de una mezcla de gases no ideales. El único obstáculo es que la medida experimental de las fugacidades a partir de (10.101) requiere una tremenda cantidad de trabajo, puesto que el volumen molar parcial $\overline{V}_i$ de cada componente debe determinarse en función de P; además, la fugacidad así obtenida sólo es aplicable a una composición particular de la mezcla. Normalmente, los valores de f_i se necesitan para varias composiciones de la mezcla, y para cada una de dichas composiciones deben medirse los $\overline{V}_i$ en función de P y han de resolverse las integrales.

Los coeficientes de fugacidad en una mezcla gaseosa pueden estimarse de forma aproximada partiendo de los coeficientes de fugacidad de los gases puros (que son comparativamente fáciles de medir) usando la *regla de Lewis-Randall*: $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$, donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad del gas i en la mezcla y $\phi_i^*(T, P)$ es el coeficiente de fugacidad del gas i puro a la temperatura T y presión (total) P de la mezcla. Por ejemplo, para el aire a 1 bar y 0 °C, el coeficiente de fugacidad del N_2 sería estimado por el coeficiente de fugacidad del N_2 a 0 °C y 1 bar.

Tomar ϕ_i en la mezcla a T y P igual a $\phi_i^*(T, P)$ supone asumir que las interacciones intermoleculares en la mezcla gaseosa son las mismas que en el gas puro, de tal forma que las moléculas de i no notan ninguna diferencia en el medio al encontrarse en la mezcla o en el gas puro. Con idénticas interacciones intermoleculares entre todas las especies, tenemos una disolución ideal (Sec. 9.6). En una disolución ideal, $\overline{V}_i(T, P) = V_{m,i}^*(T, P)$ [Ec. (9.55)], y comparando las Ecuaciones (10.101) y (10.104), vemos que ϕ_i en la mezcla a T y P es igual que $\phi_i^*(T, P)$. Claramente, la regla de Lewis-Randall funciona mejor en mezclas en las que las moléculas tienen dimensiones parecidas y fuerzas intermoleculares similares. Cuando las fuerzas intermoleculares de diferentes pares de moléculas difieren sustancialmente (cosa que ocurre con frecuencia), la regla puede dar un gran error. A pesar de su imprecisión, la regla de Lewis-Randall se usa a menudo, puesto que es fácil de aplicar.

Un tratamiento mucho mejor que la regla de Lewis-Randall consiste en encontrar una expresión para $\overline{V}_i$ partiendo de una ecuación de estado fiable de la mezcla (como por ejemplo la ecuación de Redlich-Kwong de la Sección 8.2) y usar esta expresión en (10.101) para obtener ϕ_i. Para aplicar una ecuación de estado a una mezcla, se usan reglas para expresar los parámetros en la ecuación de estado de la mezcla en términos de los parámetros de los gases puros; véase la Sección 8.2. Ecuaciones explícitas de $\ln \phi_i$ para varias ecuaciones de estado fiables se dan en *Reid, Praustnitz y Poling*, sec. 5-8.

Equilibrio líquido-vapor. La expresión de μ_i en una mezcla de gases no ideales se obtiene reemplazando P_i por f_i en la expresión de μ_i de la mezcla ideal. Por tanto, para tener en cuenta la no idealidad, todas las presiones totales y parciales en las ecuaciones del equilibrio líquido-vapor de la Sección 10.3 han de ser reemplazadas por fugacidades. Por ejemplo, las presiones parciales de vapor de una disolu-

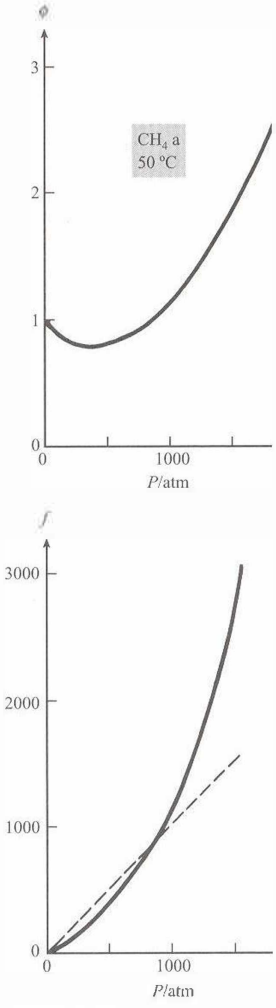


FIGURA 10.12
Coeficiente de fugacidad ϕ y fugacidad f frente a la presión P para el CH_4 a 50 °C. La línea a trazos corresponde al comportamiento de gas ideal con $f = P$ y $\phi = 1$.

ción vienen dadas por $P_i = \gamma_{\mathrm{L},i} x_i^l P_i^*$ [Ec. (10.14)] si el vapor es ideal. Para un vapor no ideal, la ecuación se convierte en

$$f_i = \gamma_{\mathrm{L},i} x_i^l f_i^*$$

donde f_i^* es la fugacidad del vapor en equilibrio con el líquido i puro a la temperatura de la disolución; x_i^l y $\gamma_{\mathrm{L},i}$ son la fracción molar y el coeficiente de actividad, respectivamente, según el Convenio I de i en la disolución, y f_i es la fugacidad de i en la mezcla no ideal de gases en equilibrio con la disolución. Para el intervalo de presión entre cero y unas pocas atmósferas, la ecuación del virial truncada $V_m = RT/P + B$ [Ec. (8.7) y el párrafo posterior (8.11)] se usa ampliamente para corregir la no idealidad de los gases en estudios de equilibrio líquido-vapor.

10.12 RESUMEN

Todos los potenciales químicos μ_i de los componentes de una disolución sólida o líquida no ideal se expresan en términos de actividades y coeficientes de actividad. Se define un estado normal para cada componente i y entonces se define su actividad a_i de tal forma que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, donde μ_i° es el potencial químico del estado normal de i.

Todos los estados normales se encuentran a la T y P de la disolución. Si se emplea la escala de fracciones molares, la actividad a_i se expresa como $a_i = \gamma_i x_i$, donde γ_i es el coeficiente de actividad en la escala de fracciones molares. Existen dos elecciones posibles para los estados normales en la escala de fracciones molares, dadas por el Convenio I y por el Convenio II. El Convenio I (usado para mezclas de dos líquidos) toma el estado normal de cada componente como el componente puro. El Convenio II (usado en disoluciones de un soluto sólido o gaseoso en un disolvente líquido) toma el estado normal del disolvente como el disolvente puro, y los de los solutos como el estado ficticio del soluto puro en el cual las moléculas de soluto experimentan las mismas fuerzas intermoleculares que experimentarían en la disolución infinitamente diluida. Si se usa la escala de molalidades, la actividad de cada soluto es $a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i / m^\circ$, donde $\gamma_{m,i}$ es el coeficiente de actividad en la escala de molalidades; la actividad del disolvente es $a_\mathrm{A} = \gamma_\mathrm{A} x_\mathrm{A}$; el estado normal del soluto es el estado ficticio para el cual $\gamma_{m,i} = 1$ y $m_i = 1$ mol/kg; el estado normal del disolvente es el disolvente puro. La escala de concentraciones molares es similar a la escala de molalidades, diferenciándose únicamente en que aparece c_i en lugar de m_i.

Para el Convenio I, el coeficiente de actividad $\gamma_{\mathrm{L},i}$ de la sustancia i tiende a 1 conforme la disolución se convierte en i puro. Para el Convenio II, en la escala de molalidades y en la escala de concentraciones molares, todos los coeficientes de actividad tienden a 1 en el límite de dilución infinita del disolvente puro. Las desviaciones de los $\gamma_{\mathrm{L},i}$ con respecto a la unidad miden las desviaciones con respecto al comportamiento de disolución ideal, mientras que $\gamma_{\mathrm{II},i}$, $\gamma_{m,i}$ y $\gamma_{c,i}$ miden las desviaciones con respecto al comportamiento de disolución diluida ideal.

Las disoluciones de electrólitos requieren un tratamiento especial. Para un electrólito fuerte $\mathrm{M}_{\nu_+}\mathrm{X}_{\nu_-}$, el potencial químico del electrólito en disolución viene dado por $\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_i m_i / m^\circ)$, donde el significado de las magnitudes que aparecen en esta ecuación se resume al final de la Sección 10.6. Los coeficientes de actividad de los electrólitos en disoluciones muy diluidas pueden calcularse empleando la teoría de Debye-Hückel.

Las propiedades molares parciales de los estados normales de los distintos componentes de la disolución pueden obtenerse a partir de medidas de los coeficientes de actividad, solubilidades y calores de disolución. En las tablas termodinámicas, el estado normal del soluto i en disolución acuosa se toma como el estado ficticio en la escala de molalidades con $m_i = 1$ mol/kg y $\gamma_{m,i} = 1$ para no electrólitos e iones sueltos. En estas tablas, las propiedades termodinámicas de los iones sueltos se determinan tomando por convenio que $\bar{S}^\circ$, $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ y C_P° del $H^+(ac)$ es igual a cero.

En una mezcla de gases no ideales, las fugacidades f_i y los coeficientes de fugacidad ϕ_i se definen de tal forma que los potenciales químicos obedezcan a la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (f_i/P^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln (\phi_i P_i/P^\circ)$, donde $P_i \equiv x_i P$ y el estado normal de cada componente es el gas puro ideal hipotético a 1 bar y a la temperatura de la mezcla. Los coeficientes de fugacidad en una mezcla pueden determinarse a partir de datos de P-V-T, o bien pueden ser estimados partiendo de una ecuación de estado de la mezcla.

En este capítulo se han tratado importantes tipos de cálculos, tales como:

- Cálculo de coeficientes de actividad partiendo de medidas de presión de vapor usando $P_i = \gamma_{I,i} x_i^I P_i^*$ o $P_i = K_i \gamma_{II,i} x_i^I$ y $P_A = \gamma_{II,A} x_A^I P_A^*$.
- Cálculo de coeficientes de actividad de un soluto no volátil a partir de datos de la presión de vapor del disolvente y usando la ecuación de Gibbs-Duhem.
- Cálculo de coeficientes de actividad de electrólitos usando la ecuación de Debye-Hückel o la ecuación de Davies.
- Cálculo de los coeficientes de fugacidad a partir de datos de P-V-T o partiendo de una ecuación de estado.

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Denbigh, caps. 7, 9 y 10; *McGlashan,* caps. 16, 18 y 20; *Prigogine y Defay,* capítulos 20, 21 y 27; *Eyring, Henderson y Jost,* vol. 1, págs. 320-352; *Lewis y Randall,* caps. 20, 21 y 22; *Robinson y Stokes,* caps. 1, 2 y 12 al 15; *Bockris y Reddy*, cap. 3; *Davies.*

Magnitudes de exceso: M. L. McGlashan (ed.), *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics*, vol. 2, Chemical Society, 1978, págs. 247-538.

Coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos en disoluciones de electrólitos: *Robinson y Stokes,* Apéndices; R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants,* Academic Press, 1959.

Fugacidades de gases: *Landolt-Börnstein,* vol. II, parte 1, págs. 310-327; *TRC Thermodynamic Tables* (véase la Sección 5.9 para la referencia completa).

PROBLEMAS

Sección 10.1

10.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) Cuando un componente en disolución se encuentra en su estado normal, su actividad es 1. (*b*) Si μ_i aumenta en un proceso isotermo e isobaro, entonces a_i debe aumentar. (*c*) a_i y γ_i son propiedades intensivas. (*d*) Los estados normales del Convenio I son los mismos que los utilizados para una disolución ideal, y los estados normales del Convenio II son los mismos que los usados para una disolución diluida ideal. (*e*) Los coeficientes de actividad γ_i tienden a 1 en el límite $x_i \to 1$.

10.2. Para cada una de las siguiente magnitudes, decir si sus valores dependen de la elección del estado normal de i: (*a*) μ_i; (*b*) μ_i°; (*c*) γ_i; (*d*) a_i.

10.3. Demuestre que $0 \leqslant a_{I,i} \leqslant 1$. [*Sugerencia*: Utilícese (4.90).]

Sección 10.2

10.4. (*a*) Calcule $\partial/\partial n_i$ en $G^E \equiv G - G^{id}$ para demostrar que $(\partial G^E/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i - \mu_i^{id}$. (*b*) Emplee el resultado de (*a*) para demostrar que

$$RT \ln \gamma_i = (\partial G^E/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (10.106)$$

y que, por tanto, γ_i puede obtenerse de datos de G^E. (*c*) Para una disolución de líquidos B y C, el *valor molar medio* para G^E es $G_m^E \equiv G^E/(n_B + n_C)$. Diferenciando $G^E \equiv (n_B + n_C)G_m^E$ respecto a n_B manteniendo constante n_C y utilizando $\partial G^E/\partial n_B = (\partial G^E/\partial x_B)(\partial x_B/\partial n_B)_{n_C}$, demuestre que

$$RT \ln \gamma_{I,B} = G_m^E + x_C(\partial G_m^E/\partial x_B)_{T,P}$$

Sección 10.3

10.5. ¿Verdadero o falso? (*a*) Para el disolvente en una disolución, $\gamma_{II,A} = \gamma_{I,A}$. (*b*) Para el disolvente en una disolución, $a_{II,A} = a_{I,A}$.

10.6. A 35 °C, la presión de vapor del cloroformo es 295,1 torr y la del etanol (et) es 102,8 torr. Una disolución de cloroformo y etanol a 35 °C con $x_{et}^l = 0{,}200$ tiene una presión de vapor de 304,2 torr y una composición de vapor de $x_{et}^v = 0{,}138$. (*a*) Calcule γ_I y a_I del cloroformo y del etanol en esta disolución. (*b*) Calcule $\mu_i - \mu_i^*$ para cada componente de esta disolución. (*c*) Calcule ΔG de la mezcla de 0,200 moles de etanol líquido con 0,800 moles de cloroformo líquido a 35 °C. (*d*) Calcule $\Delta_{mez}G$ para la correspondiente disolución ideal.

10.7. Para las disoluciones de H_2O y H_2O_2 a 333,15 K, algunas de las composiciones del líquido y del vapor, junto a las presiones de vapor totales, son:

$x_{H_2O}^l$	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
$x_{H_2O}^v$	0,301	0,696	0,888	0,967	0,995
P/kPa	3,00	5,03	8,33	12,86	17,77

Las presiones de vapor a 333,15 K de los líquidos puros son $P_{H_2O}^* = 19{,}92$ kPa y $P_{H_2O_2}^* = 2{,}35$ kPa. Para una disolución a 333,15 K con $x_{H_2O}^l = 0{,}300$, calcule (*a*) γ_I y a_I del H_2O y del H_2O_2; (*b*) a_{II} y γ_{II} del H_2O y del H_2O_2, tomando como disolvente el H_2O; (*c*) $\Delta_{mez}G$ al obtener 125 g de esta disolución a partir de los componentes puros a T y P constantes.

10.8. Los coeficientes de actividad del Zn en disoluciones de Zn en Hg a 25 °C han sido determinados a partir de medidas en celdas electroquímicas. El disolvente es el Hg. Los resultados se ajustan a la expresión $\gamma_{II,Zn} = 1 - 3{,}92x_{Zn}$ para disoluciones saturadas. (*a*) Demuestre que

$$\ln \gamma_{Hg} = (2{,}92)^{-1}[3{,}92 \ln (1 - x_{Zn}) - \ln (1 - 3{,}92x_{Zn})]$$

para este intervalo de composiciones. Recurra a una tabla de integrales. (*b*) Calcule $\gamma_{II,Zn}$, $a_{II,Zn}$, γ_{Hg} y a_{Hg} para $x_{Zn} = 0{,}0400$.

10.9. Utilice los datos de coeficientes de actividad de la Sección 10.3 para calcular G^E/n, representando sus valores a las distintas composiciones de las disoluciones de acetona-cloroformo a 35,2 °C, siendo n el número total de moles. Compare sus resultados con los de la Figura 10.3*b*.

10.10. (*a*) Demuestre que $\gamma_{II,i} = \gamma_{I,i}/\gamma_{I,i}^\infty$. (*b*) Use el resultado del apartado (*a*) y la Figura 10.3*a* para encontrar una relación entre γ_{II} y γ_I para el cloroformo disuelto en acetona a 35,2 °C.

10.11. (*a*) Cierta disolución acuosa de sacarosa a 25 °C tiene una presión de vapor de 23,34 torr. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,76 torr. Calcule el coeficiente de actividad del agua como disolvente en esta disolución de sacarosa. (*b*) Una disolución acuosa de sacarosa de 2,00 mol/kg tiene una presión de vapor de 22,75 torr a 25 °C. Calcule la actividad y el coeficiente de actividad del disolvente agua en esta disolución.

Sección 10.4

10.12. ¿Cuáles de los siguientes coeficientes de actividad tienden a 1 cuando la fracción molar x_A tiende a 1: $\gamma_{m,i}$, $\gamma_{c,i}$, $\gamma_{II,i}$, $\gamma_{II,A}$?

10.13. Para una disolución de 1,50 mol/kg de sacarosa en agua a 25 °C, $\gamma_m = 1{,}292$ para la sacarosa como soluto. Calcule γ_{II}, a_{II} y a_m de la sacarosa en esta disolución.

10.14. Utilice la Ecuación (10.24) y las expresiones de la Sección 10.1 para las propiedades del soluto según el Convenio II de los estados normales para obtener las propiedades normales del soluto en la escala de molalidades (10.27).

10.15. Iguale la expresión (10.29) para μ_i en la escala de concentraciones y la Ecuación (10.23). Tome entonces el límite cuando $x_A \to 1$ para mostrar que $\mu_{c,i}^\circ = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln V_{m,A}^* c^\circ$, donde $V_{m,A}^*$ es el volumen molar del disolvente. Utilice este resultado para mostrar que $\gamma_{c,i} = (x_i/V_{m,A}^* c_i)\gamma_{II,i} = (\rho_A m_i/c_i)\gamma_{m,i}$, donde ρ_A es la densidad del disolvente puro. Demuestre entonces que $a_{c,i} = (\rho_A m^\circ/c^\circ)a_{m,i}$. Para el H_2O a 25 °C y 1 bar, $\rho_A = 0{,}997$ kg/dm^3; luego en este caso, $a_{c,i} = 0{,}997\, a_{m,i}$.

Sección 10.5

10.16. Utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que si en una disolución de B + C se cumple que $RT \ln \gamma_{I,B} = W(T, P)x_C^2$, entonces $RT \ln \gamma_{I,C} = Wx_B^2$.

10.17. Verifique que aplicando la Ecuación (10.106) del Problema 10.4*b* sobre $G^E = Wn_Bn_C/(n_B + n_C)$ se obtiene (10.31) como los coeficientes de actividad.

10.18. Suponga que la acetona y el cloroformo forman disoluciones simples a 35,2 °C. Use el valor de $\gamma_I(CHCl_3)$ a $x(CHCl_3) = 0$ en la Figura 10.3 para evaluar W. Calcule en-

tonces γ_I para cada componente a $x(CHCl_3) = 0{,}494$ y compare con los valores experimentales.

10.19. (*a*) Algunos coeficientes de actividad de disoluciones de 1-clorobutano (cl) y heptano (hep) a 323,20 K son:

x_{cl}	0,100	0,300	0,500	0,700	0,900
$x_{I,cl}$	1,340	1,169	1,081	1,032	1,004
$\gamma_{I,hep}$	1,005	1,039	1,093	1,173	1,311

Calcule G_m^E para todas las disoluciones. (*b*) Utilice un modelo de ajuste para determinar los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister con tres parámetros a partir de los datos de G_m^E. Considere B como el cl. ¿Cuál es la bondad del ajuste? (*c*) Utilice los resultados del Problema 10.23 para predecir $\gamma_{I,cl}$ y $\gamma_{I,hep}$ a $x_{cl} = 0$ y a $x_{cl} = 0{,}4$.

10.20. Repita el Problema 10.19*b* utilizando inicialmente la ecuación de Redlich-Kister con dos parámetros y posteriormente la ecuación de Redlich-Kister con cuatro parámetros. Compare estos ajustes con el obtenido para tres parámetros.

10.21. Utilice los datos de γ_I para la mezcla acetona-cloroformo del Ejemplo 10.1 de la Sección 10.3 para calcular los valores de G_m^E. Posteriormente, use un modelo de ajuste para aplicar la ecuación de Redlich-Kister con dos, tres y cuatro parámetros a partir de los datos de G_m^E y comente cuál es la bondad de los ajustes. Use el mejor ajuste para obtener los valores de γ_I^∞.

10.22. Si la designación de B y C en la ecuación de Redlich-Kister (10.32) es intercambiada, ¿cómo cambian los valores de los coeficientes A?

10.23. Utilice la ecuación del Problema 10.4*c* para demostrar que si G_m^E se ajusta con la ecuación de Redlich-Kister de tres parámetros, los coeficientes de actividad vienen dados por

$$\ln \gamma_{I,B} = (A_1 + 3A_2 + 5A_3)x_C^2 - (4A_2 + 16A_3)x_C^3 + 12A_3x_C^4$$

$$\ln \gamma_{I,C} = (A_1 - 3A_2 + 5A_3)x_B^2 + (4A_2 - 16A_3)x_B^3 + 12A_3x_B^4$$

10.24. (*a*) Suponga que los coeficientes de actividad a dilución infinita $\gamma_{I,B}^\infty$ y $\gamma_{I,C}^\infty$ han sido medidos y que se desea ajustar la ecuación de Redlich-Kister de dos parámetros. Utilice las ecuaciones del Problema 10.23 tomando $A_3 = 0$ para demostrar que

$$A_1 = \tfrac{1}{2}(\ln \gamma_{I,B}^\infty + \ln \gamma_{I,C}^\infty), \qquad A_2 = \tfrac{1}{2}(\ln \gamma_{I,C}^\infty - \ln \gamma_{I,B}^\infty)$$

(*b*) Para disoluciones de CCl_4 y $SiCl_4$ a 50 °C, $\gamma_{I,CCl_4}^\infty = 1{,}12_9$, $\gamma_{I,SiCl_4}^\infty = 1{,}14_0$, dando la ecuación de Redlich-Kwong de dos parámetros buenos ajustes. Calcule A_1 y A_2 para esta mezcla y obtenga los valores de γ_I tomando $x_{SiCl_4} = 0{,}4$.

Sección 10.6

10.25. Para cada uno de los siguientes electrólitos, obtenga los valores de ν_+, ν_-, z_+ y z_-: (*a*) KCl; (*b*) $MgCl_2$; (*c*) $MgSO_4$; (*d*) $Ca_3(PO_4)_2$; (*e*) ¿cuál de los electrólitos (*a*) a (*d*) es un electrólito 1:1?

10.26. Escriba las expresiones para $\gamma_\pm$ en términos de γ_+ y γ_- para cada uno de los electrólitos del Problema 10.25.

10.27. Exprese μ_i en términos de μ_+ y de μ_- para el $ZnCl_2$.

10.28. Calcule $\nu_\pm$ para cada electrólito del Problema 10.25.

10.29. Demuestre que si $\nu_+ = \nu_-$, entonces $\nu_\pm = \nu_+ = \nu_-$.

10.30. Exprese a_i en términos de m_i para el $MgCl_2(ac)$.

10.31. A 25 °C, la presión de vapor de una disolución de KCl 4,800 mol/kg en agua es 20,02 torr. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23,76 torr. Para el disolvente de esta disolución de KCl, calcule: (*a*) ϕ; (*b*) γ_A y a_A si x_A se calcula usando el H_2O, $K^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$ como los componentes de la disolución; (*c*) γ_A y a_A si x_A se calcula usando el H_2O y el $KCl(ac)$ como los componentes de la disolución.

10.32. Robinson y Stokes usaron datos de presiones de vapor para determinar coeficientes osmóticos experimentales en disoluciones de sacarosa (suministrada por la Compañía Colonial de Refinamiento de Azúcares) a 25 °C. La siguiente expresión reproduce sus resultados:

$$\phi = 1 + am/m^\circ + b(m/m^\circ)^2 + c(m/m^\circ)^3 + d(m/m^\circ)^4$$

donde $a = 0{,}07028$, $b = 0{,}01847$, $c = -0{,}004045$, $d = 0{,}000228$, m es la molalidad de la sacarosa y $m^\circ \equiv 1$ mol/kg. (*a*) Use la Ecuación (10.59) con $\gamma_\pm$ reemplazado por γ_I para mostrar que para la sacarosa

$$\ln \gamma_m = 2am/m^\circ + \tfrac{3}{2}\, b(m/m^\circ)^2 + \tfrac{4}{3}\, c(m/m^\circ)^3 + \tfrac{5}{4}\, d(m/m^\circ)^4$$

(*b*) Calcule γ_m y γ_{II} para la sacarosa en una disolución acuosa 6,00 mol/kg a 25 °C.

10.33. (*a*) Utilice las Ecuaciones (10.57) y (10.51) en la ecuación de Gibbs-Duhem (10.55) para demostrar que

$$d \ln \gamma_\pm = d\phi + [(\phi - 1)/m_i]dm_i \qquad T, P \text{ constantes}$$

(*b*) Use (10.57), (10.39), (8.36) y (10.48) para mostrar que $\phi \to 1$ cuando $x_A \to 1$. (*c*) Demuestre que la integración del resultado de (*a*) da la Ecuación (10.59).

10.34. La teoría de Debye-Hückel muestra que a muy altas diluciones de un electrólito i, $\phi - 1 \propto m_i^{1/2}$ (*McGlashan*, sec. 20.4), por eso el integrando en (10.59) presenta un valor de infinito al tender $m_i \to 0$ y la integral es difícilmente evaluable de forma gráfica. Demuestre que si se define $w_i \equiv m_i^{1/2}$, entonces esta integral se convierte en $2\int_0^{w^2} [(\phi - 1)/w_i]\, dw_i$, debido a que $\phi - 1 \propto w_i$, y por tanto el valor de la integral deja de ser infinito.

Sección 10.8

10.35. Calcule la fuerza iónica I_m en una disolución que contiene 0,0100 moles de KCl, 0,0050 moles de $MgCl_2$, 0,0020 moles de $MgSO_4$ y 100 g de H_2O.

10.36. Para una disolución de un solo electrólito fuerte sin asociación iónica, demuestre que $I_m = \frac{1}{2} z_+|z_-|\nu m_i$.

10.37. Use la ecuación de Davies para estimar (*a*) $\gamma_\pm$ para una disolución acuosa de $CaCl_2$ 0,02 mol/kg a 25 °C; (*b*) $\gamma_\pm$ para el $CaCl_2$ en una disolución acuosa a 25 °C que tiene 0,02 mol/kg de $CaCl_2$, 0,01 mol/kg de $CuSO_4$ y 0,005 mol/kg de $Al(NO_3)_3$; (*c*) γ_+ y γ_- para la disolución del apartado (*a*).

10.38. (*a*) Para una disolución de $CaCl_2(ac)$ 0,001 mol/kg a 25 °C, ¿qué valor de a de la ecuación de Debye-Hückel (10.67) es necesario tomar para que haya concordancia con los valores experimentales de $\gamma_\pm$ de la Tabla 10.2? (*b*) Use el valor de a del apartado (*a*) y la Ecuación (10.67) para estimar $\gamma_\pm$ en una disolución 0,01 mol/kg de $CaCl_2(ac)$ a 25 °C.

10.39. Calcule $\gamma_\pm$ en una disolución de HCl 0,0200 mol/kg en CH_3OH a 25 °C y 1 atm. Para el CH_3OH a 25 °C y 1 atm, la constante dieléctrica es 32,6 y la densidad es 0,787 g/cm^3. Suponga que $a = 3$ Å.

10.40. Para una disolución acuosa de un único electrólito fuerte a 25 °C, la ecuación de Meissner es

$$\log_{10}\gamma_\pm = -0{,}5107 z_+|z_-|\frac{I^{1/2}}{1 + cI^{1/2}} + \\ + z_+|z_-|\log_{10}[1 - b + b(1 + 0{,}1I)^q]$$

$$b \equiv 0{,}75 - 0{,}065q, \qquad c \equiv 1 + 0{,}055qe^{-0.023I^3}$$

donde $I \equiv I_m/m^\circ$. Para el $Na_2SO_4(ac)$, $q = -0{,}19$. Calcule el valor predicho por la ecuación de Meissner para el $\gamma_\pm$ del $Na_2SO_4(ac)$ a 0,1 mol/kg y 1 mol/kg, y compárelos con los valores de la Tabla 10.2.

10.41. Para los datos de la Tabla 10.2 del $CaCl_2(ac)$: (*a*) utilice el valor de $\gamma_\pm$ para 0,1 mol/kg y calcule el valor de q en la ecuación de Meissner utilizando un modelo de ajuste. (q puede ser positivo o negativo, siendo un valor inicial razonable 0). Luego obtenga $\gamma_\pm$ para 5 mol/kg y 10 mol/kg y compárelos con los valores experimentales; (*b*) determine q por ajuste de las cinco molalidades más bajas utilizando un modelo de ajuste y posteriormente obtenga los valores para 5 mol/kg y 10 mol/kg.

10.42. Los principales iones en el agua del mar son Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^- y SO_4^{2-}. Suponga que se desea utilizar las ecuaciones de Pitzer para calcular los coeficientes de actividad en el agua del mar. (*a*) ¿Para cuántas disoluciones de un único electrólito y de dos electrólitos se necesitan datos de $\gamma_\pm$ con el fin encontrar los parámetros de Pitzer? (*b*) ¿Cuántos parámetros de θ y de ψ son necesarios para estudiar el agua del mar? (*c*) Para cada disolución de dos electrólitos de (*a*), determine qué parámetros de θ y ψ son calculados a partir de los datos para cada disolución.

Sección 10.9

10.43. Verifique que $\gamma_\pm^\dagger = \alpha\gamma_\pm$ si $\nu_+ = \nu_-$ partiendo de (10.77).

10.44. Verifique las Ecuaciones (10.76) y (10.77) para μ_i y $\gamma_\pm^\dagger$.

10.45. Verifique que $\gamma_\pm^\dagger = (m_+/m_+^\infty)^{\nu_+/\nu}(m_-/m_-^\infty)^{\nu_-/\nu}\ \gamma_\pm$, donde $m_+^\infty \equiv \nu_+ m_i$ y $m_-^\infty \equiv \nu_- m_i$ son las molalidades máximas posibles del catión y del anión que se dan en el límite de dilución infinita, donde no existe asociación iónica y $\alpha = 1$. (De este resultado, se deduce que $\gamma_\pm^\dagger \leqslant \gamma_\pm$.)

10.46. Partiendo de $G = n_A\mu_A + n_+\mu_+ + n_-\mu_- + n_{II}\mu_{II}$, deduzca la Ecuación (10.54) para una disolución electrolítica.

10.47. Para el $Pb(NO_3)_2$, la fracción de iones Pb^{2+} que se asocia con iones NO_3^- para formar pares se sabe que es $1 - \alpha = 0{,}43$ en una disolución acuosa 0,100 mol/kg a 25 °C. (*a*) Calcule I_m en esta disolución. Tenga en cuenta que el par iónico está cargado. (*b*) Use la ecuación de Davies para calcular $\gamma_\pm$ en esta disolución. Luego calcule $\gamma_\pm^\dagger$. El valor experimental de $\gamma_\pm^\dagger$ es 0,395.

10.48. Utilice la Figura 14.24 para decidir si la formación de pares iónicos aumenta o disminuye en el agua al aumentar T.

Sección 10.10

10.49. Utilice (10.83) y los valores de $\Delta_f G^\circ$ y $\Delta_f H^\circ$ del ejemplo de la Sección 10.10 para obtener $\bar{S}^\circ_{298}$(sacarosa, *ac*).

10.50. Utilice los datos del Apéndice para obtener ΔG°_{298}, ΔH°_{298} y ΔS°_{298} para (*a*) $H^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow H_2O(l)$; (*b*) $CO_3^{2-}(ac) + 2H^+(ac) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$.

10.51. (*a*) Utilice los datos del Apéndice para calcular $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ y $\bar{S}^\circ$ a 25 °C para el $Cu(NO_3)_2(ac)$. (*b*) Use los datos del Apéndice para calcular ΔH°_{298} para $NaCl(s) \rightarrow$ $\rightarrow NaCl(ac)$.

10.52. Las tablas de la NBS dan $\Delta_f G^\circ_{298} = -1010{,}61$ kJ/mol para el $NaSO_4^-(ac)$. Con la ayuda de los datos del Apéndice, calcule ΔG°_{298} para la reacción de formación de pares iónicos $Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow NaSO_4^-(ac)$.

10.53. Las tablas de la NBS (Sec. 5.9) muestran los siguientes valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$: −108,74 kJ/mol para el $NO_3^-(ao)$ y −111,25 kJ/mol para el $HNO_3(ai)$. Sin buscar ningún dato, explique por qué al menos uno de estos números es erróneo.

10.54. Calcule el valor convencional de $\bar{S}^\circ_+$ del $H_3O^+(ac)$ a 25 °C. (*Sugerencia*: Considere las dos formas equivalentes de escribir la ionización del agua: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ y $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.)

10.55. Deduzca las Ecuaciones (10.92) y (10.93).

10.56. (*a*) La solubilidad del $O_2(g)$ en agua a 25 °C y 1 bar de presión de O_2 sobre la disolución es 1,26 mmol por kilogramo de agua. Calcule $\Delta_f G^\circ_{298}$ para el O_2 en agua. Para el soluto O_2 se emplea el estado normal en la escala de molalidades. (*b*) Use la constante de la ley de Henry para el C_2H_6 de la Sección 9.8 para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$ para $C_2H_6(ac)$.

10.57. Deduzca las siguientes ecuaciones para las propiedades molares parciales de un soluto en una disolución no electrolítica:

$$\overline{S}_i = \overline{S}^\circ_{m,i} - R \ln (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ) - RT(\partial \ln \gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$$

$$\overline{V}_i = \overline{V}^\circ_{m,i} + RT(\partial \ln \gamma_{m,i}/\partial P)_{T,n_j}$$

$$\overline{H}_i = \overline{H}^\circ_{m,i} + RT^2(\partial \ln \gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$$

10.58. Medidas en celdas electroquímicas (Sec. 14.10) dan para el HCl(*ac*) $\Delta_f G^\circ_{298} = -131{,}23$ kJ/mol y $\Delta_f H^\circ_{298} = -167{,}16$ kJ/mol. Use estos datos, junto con los datos de entropía del $H_2(g)$ y $Cl_2(g)$ del Apéndice, y los convenios para $H^+(ac)$ para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $\overline{S}^\circ_{298}$ para el $Cl^-(ac)$. Comience con la Ecuación (10.91).

10.59. A 25 °C y 1 bar, el calor diferencial de disolución del KCl en agua a dilución infinita es 17,22 kJ/mol. Una disolución saturada de KCl a 25 °C tiene una molalidad para el KCl de 4,82 mol/kg y un coeficiente de actividad estequiométrico $\gamma_\pm = 0{,}588$. Para el KCl(*s*) puro a 25 °C, $\Delta_f G^\circ = -409{,}14$ kJ/mol, $\Delta_f H^\circ = -436{,}75$ kJ/mol y $\overline{S}^\circ = 82{,}59$ J/(mol K). Calcule $\Delta_f G^\circ_{298}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $\overline{S}^\circ_{298}$ para $K^+(ac)$ usando estos datos y los resultados obtenidos para el $Cl^-(ac)$ en el Problema 10.58.

10.60. Para iones en disolución acuosa, ¿$\overline{S}^\circ_i$ aumentará o disminuirá si crece el valor absoluto de la carga iónica $|z_i|$? Razone la respuesta. Compruebe la respuesta consultando los datos del Apéndice.

Sección 10.11

10.61. (*a*) Obtenga la ecuación de ln ϕ para un gas puro que obedece la ecuación del virial (8.5), partiendo de la Ecuación (10.105). (*b*) Use (8.6) y (8.9) para mostrar que para un gas de Van der Waals,

$$\ln \phi = \frac{bRT - a}{R^2T^2} P + \frac{2abRT - a^2}{2R^4T^4} P^2 + \cdots$$

10.62. (*a*) Para el CO_2, la temperatura y presión críticas son 304,2 K y 72,8 atm. Suponga que el CO_2 obedece la ecuación de Van der Waals y use el resultado del Problema 10.61*b* para estimar ϕ del CO_2 a 1,00 atm y 75 °C y a 25,0 atm y 75 °C. Compare con los resultados experimentales, 0,9969 a 1 atm y 0,92 a 25 atm. (*b*) Use la regla de Lewis-Randall para estimar la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del CO_2 en una mezcla de 1,00 moles de CO_2 y 9,00 moles de O_2 a 75 °C y 25,0 atm.

10.63. Para un gas puro, demuestre que ln $\phi = (G_m - G^{id}_m)/RT$, donde G^{id}_m es la energía de Gibbs molar correspondiente al gas ideal a igual T y P.

10.64. (*a*) Calcule ΔG cuando se comprimen isotérmicamente 1,000 moles de un gas ideal a 0 °C desde 1,000 a 1000 atm. (*b*) Para N_2 a 0 °C, $\phi = 1{,}84$ a 1000 atm y $\phi = 0{,}9996$ a 1 atm. Calcule ΔG cuando 1,000 moles de N_2 se comprimen isotérmicamente de 1,000 a 1000 atm a 0 °C.

10.65. Para el CH_4 a −50 °C, los valores medidos de V_m como función de P son:

V_m/(cm³/mol)	3577	1745	828	325
P/atm	5	10	20	40
V_m/(cm³/mol)	206	127,0	90,1	75,4
P/atm	60	80	100	120

(*a*) Use una representación gráfica para determinar la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del CH_4 a −50 °C y a 120 atm. Véanse los Problemas 5.33 y 5.35. Nótese del Problema 8.38 que $V_m - RT/P$ no tiende a cero cuando la presión del gas tiende a cero. (*b*) Calcule el valor del segundo coeficiente del virial B para el CH_4 a −50 °C. (*c*) En lugar de utilizar una representación gráfica, responda a (*a*) utilizando un modelo de ajuste de los datos con la Ecuación (8.5) y calcule B^+, C^+ y D^+; posteriormente utilice (10.105).

10.66. (*a*) Use la ecuación de la ley de los estados correspondientes (Prob. 8.22 y Tabla 8.1) para estimar el segundo coeficiente del virial B para el N_2 a 0 °C. (*b*) Use la Ecuación (10.105), omitiendo los términos que siguen a B^+P, para estimar ϕ del N_2 a 0 °C para $P = 1{,}00$ atm y para $P = 25$ atm. Compare con los resultados experimentales 0,99955 a 1 atm y 0,9895 a 25 atm.

10.67. Una mezcla líquida de tetracloruro de carbono (car) y cloroformo (cl) a 40,0 °C con $x_{cl} = 0{,}5242$ tiene una presión de vapor de 301,84 torr y una composición de la fase vapor de $x^v_{cl} = 0{,}6456$. Las presiones de vapor de los líquidos puros a 40 °C son $P_{cl} = 360{,}51$ torr y $P_{car} = 213{,}34$ torr. Los segundos coeficientes del virial a 40 °C de los gases puros son $B_{cl} = -1040$ cm³/mol y $B_{car} = -1464$ cm³/mol. (*a*) Use la regla de Lewis-Randall y la ecuación (10.105) omitiendo los términos que siguen a B^+P para estimar los coeficientes de fugacidad ϕ_{cl} y ϕ_{car} en la mezcla de vapor saturado y en los vapores saturados puros. (*b*) Calcule los coeficientes de actividad $\gamma_{l,cl}$ y $\gamma_{l,car}$ en la mezcla líquida usando los coeficientes de fugacidad calculados en el apartado (*a*). (*c*) Calcule los coeficientes de actividad $\gamma_{l,cl}$ y $\gamma_{l,car}$ suponiendo que la mezcla gaseosa y los gases puros son ideales.

General

10.68. Verifique que las expresiones de los potenciales químicos de disolución ideal en (9.42) cumplen la ecuación de Gibbs-Duhem (10.18).

10.69. Para una disolución de NaCl(*ac*) de 1,0 mol/dm^3, en la que los iones se encuentran uniformemente distribuidos en el espacio. Calcule la distancia media entre los centros de los iones más cercanos. (Véase el Problema 2.54.)

10.70. Suponga que las moléculas A y B tienen tamaños y formas similares y que las atracciones intermoleculares A-A y B-B son más intensas que las atracciones A-B. Establezca si cada una de las siguientes magnitudes para una disolución de A + B será mayor o menor que la magnitud correspondiente para una disolución ideal. (*a*) $\Delta_{mez}H$; (*b*) $\Delta_{mez}S$; (*c*) $\Delta_{mez}G$.

10.71. Responda a las siguientes cuestiones sin consultar ninguna fórmula. Para una disolución diluida de electrólito con $\gamma_+ < 1$, se espera que γ_+ aumente o disminuya: (*a*) si la carga iónica z_+ aumenta; (*b*) si el diámetro iónico a aumenta; (*c*) si la fuerza iónica I_m aumenta; (*d*) si la constante dieléctrica del disolvente aumenta; (*e*) si la temperatura aumenta. Razone las respuestas.

10.72. (*a*) Use (10.51) para μ_i para demostrar que para un soluto electrolítico i en una disolución en equilibrio con su vapor (supuesto ideal) la ecuación correspondiente a la ley de Henry (9.63) es

$$P_i = K_i(\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu$$

donde K_i se define como en (9.62), salvo que μ_i° se reemplaza por $\mu_{m,i}^\circ$. Demuestre que para el HCl(*ac*) esta ecuación se convierte en $P_i = K_i(\gamma_\pm m_i/m^\circ)^2$. (*b*) Emplee los datos de la Tabla 10.2 y del Apéndice para encontrar la presión parcial del HCl en equilibrio con una disolución 0,10 mol/kg de HCl(*ac*) a 25 °C.

10.73. Para una disolución de etanol (E) en agua (A), indique cuáles de los siguientes coeficientes de actividad son iguales a 1 si se considera el agua como disolvente, siempre que se especifique un disolvente. (*a*) $\gamma_{L,A}$, $\gamma_{I,E}$, $\gamma_{IL,A}$, $\gamma_{IL,E}$, $\gamma_{m,E}$, cada uno evaluado en el límite $x_A \to 1$; (*b*) los coeficientes de actividad de (*a*) evaluados en el límite $x_E \to 1$.

10.74. ¿Verdadero o falso? (*a*) Cuando un componente de una disolución está en su estado normal, la actividad es 1. (*b*) Si un componente de una disolución tiene una actividad de 1, el componente debe estar en su estado normal. (*c*) La actividad a_i nunca es negativa. (*d*) Los coeficientes de actividad nunca son negativos. (*e*) $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$. (*f*) ΔS_{298}° es siempre positivo para una sal en agua.

CAPÍTULO

11

EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS NO IDEALES

Como se indicó al comienzo del Capítulo 6, los cálculos de las reacciones de equilibrio químico tienen importantes aplicaciones industriales, medioambientales, bioquímicas y geoquímicas. El Capítulo 6 trata sobre el equilibrio químico en disoluciones diluidas ideales. Los equilibrios en disoluciones acuosas comúnmente involucran a especies iónicas, para las cuales la aproximación de la disolución diluida ideal no es adecuada. Algunas reacciones en fase gas claves para la industria son llevadas a cabo a altas presiones, donde los gases se comportan lejos de la idealidad. Por consiguiente, es esencial conocer cómo determinar las composiciones de equilibrio en sistemas no ideales, de lo cual se va a encargar el Capítulo 11.

11.1

LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para la reacción química $0 \rightleftharpoons \Sigma_i \nu_i A_i$ con coeficientes estequiométricos ν_i, la condición de equilibrio químico es $\Sigma_i \nu_i \mu_{i,eq} = 0$ ([Ec. (4.98)], donde $\mu_{i,eq}$ es el valor en el equilibrio del potencial químico (energía de Gibbs molar parcial) de la especie i.

Con el objeto de obtener una expresión adecuada para μ_i, escogemos un estado normal para cada especie i y definimos la **actividad** a_i de i en la mezcla de reacción como

$$a_i \equiv e^{(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT} \tag{11.1}$$

donde μ_i es el potencial químico de i en la mezcla reactiva y μ_i° es su potencial químico normal. La actividad a_i depende de la elección del estado normal, y no tiene ningún significado si dicho estado no se especifica. Según (11.1), a_i de-

pende de las mismas variables que μ_i. La actividad a_i es una propiedad intensiva adimensional. Comparando (11.1) con (10.3) y (10.89) vemos que a_i en (11.1) es lo que previamente hemos definido como la actividad de un componente en una mezcla sólida, líquida o gaseosa. La Tabla 11.1, en la Sección 11.8, muestra las distintas posibilidades de elección del estado normal. Tomando logaritmos en (11.1), tenemos

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad \textbf{(11.2)*}$$

Sustituyendo (11.2) en la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_{i,\text{eq}} = 0$, se obtiene que

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_{i,\text{eq}} = 0 \qquad (11.3)$$

donde $a_{i,\text{eq}}$ es el valor de equilibrio de la actividad a_i. Por definición, el primer sumatorio en esta ecuación es ΔG°, el **incremento o variación de la energía de Gibbs normal** de la reacción (todos los reactivos y productos en sus estados normales). Tenemos que $\Sigma_i \nu_i \ln a_{i,\text{eq}} = \Sigma_i \ln (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} = \ln \Pi_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$ [Ecs. (1.68) y (1.67)], y por ello (11.3) se convierte en

$$\Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} = 0$$

Definiendo K° como el producto en esta última ecuación, tenemos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \qquad \textbf{(11.4)*}$$

$$\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \qquad \textbf{(11.5)*}$$

$$K^\circ \equiv \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \qquad \textbf{(11.6)*}$$

K° es la llamada **constante de equilibrio normal**, la **constante de equilibrio de actividades**, o sencillamente la **constante de equilibrio**. Los estados normales siempre se eligen de forma que μ_i° dependa como máximo de T y de P. (Para gases, μ_i° depende sólo de T.) Por tanto, ΔG° depende como máximo de T y de P, y K°, que es igual a $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$, depende como máximo de T y de P, y no de las fracciones molares. Así hemos «resuelto» el problema del equilibrio químico en un sistema arbitrario. La situación de equilibrio se alcanza cuando las actividades son tales que $\Pi_i (a_i)^{\nu_i}$ iguala a la constante de equilibrio K°, donde K° se halla a partir de (11.4) como $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$. Para resolver el problema en un sentido práctico, hemos de ser capaces de expresar las actividades en términos de magnitudes medibles experimentalmente.

11.2 EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE NO ELECTRÓLITOS

Para aplicar los resultados de la última sección a disoluciones de no electrólitos, elegimos uno de los convenios del Capítulo 10, e introducimos las expresiones apropiadas de las actividades a_i en la constante de equilibrio K° dada por (11.6).

Normalmente, uno de los componentes de la disolución es considerado como el disolvente. Para el disolvente usamos la escala de fracciones molares [Ec. (10.28)]. Para los solutos se puede usar la escala de fracciones molares, la escala de molalidades o la de concentraciones.

Si se utiliza la escala de fracciones molares para los solutos, la actividad $a_{x,i}$ del componente i es $a_{x,i} = \gamma_{\text{II},i} x_i$ [Ec. (10.5)], donde γ_{II} designa al coeficiente de actividad según el Convenio II (Sec. 10.1), que tiende a 1 en el límite de dilución infinita. El subíndice x en a nos recuerda que la actividad depende de la escala usada. La constante de equilibrio K° en la Ecuación (11.6) se transforma en $K_x = \Pi_i (\gamma_{\text{II},i} x_i)^{\nu_i}$, donde el subíndice en K indica el uso de la escala de fracciones molares y el subíndice eq se ha omitido para simplificar. Las Ecuaciones (11.4) y (11.5) se convierten en $\Delta G_x^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_{\text{II},i}^\circ = -RT \ln K_x$.

La mayoría de los datos termodinámicos de las especies en disolución acuosa se encuentran tabulados según la escala de molalidades. Por tanto, es muy común utilizar esta escala para los solutos. A partir de (10.30), la actividad $a_{m,i}$ del soluto i en la escala de molalidades es $a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i / m^\circ$ ($i \neq$ A, donde A es el disolvente), donde la molalidad normal m° es igual a 1 mol/kg. La constante de equilibrio (11.6) se convierte en

$$K_m^\circ = (\gamma_{x,\text{A}} x_\text{A})^{\nu_\text{A}} \prod_{i \neq \text{A}} (\gamma_{m,i} m_i / m^\circ)^{\nu_i} \tag{11.7}$$

El superíndice grado de K indica que se trata de una constante de equilibrio adimensional. La escala de fracciones molares se reserva para el disolvente A, por lo que la actividad del disolvente en (11.7) tiene distinta forma que las actividades de los solutos. El coeficiente estequiométrico ν_A del disolvente es igual a cero si no interviene en la reacción química global. Si la disolución es diluida, tanto x_A como $\gamma_{x,\text{A}}$ son muy próximos a 1, y es una buena aproximación suprimir el factor $(\gamma_{x,\text{A}} x_\text{A})^{\nu_\text{A}}$ de K_m°. Para la escala de molalidades, (11.4) y (11.5) se convierten en

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K_m^\circ \tag{11.8}$$

$$\Delta G_m^\circ \equiv \nu_\text{A} \mu_{x,\text{A}}^\circ + \sum_{i \neq \text{A}} \nu_i \mu_{m,i}^\circ \tag{11.9}$$

Obsérvese que μ° del disolvente no puede omitirse en ΔG_m° (a no ser que $\nu_\text{A} = 0$), incluso cuando la disolución sea muy diluida.

En ocasiones se emplea la escala de concentraciones molares para las actividades del soluto. En este caso, $a_{c,i} = \gamma_{c,i} c_i / c^\circ$ [Ec. (10.30)]. Las ecuaciones para K_c° y ΔG_c° son iguales que las de (11.7) a (11.9), excepto que la letra m se sustituye en todos los casos por la c.

K_x, K_c° y K_m° tienen distintos valores para la misma reacción. De igual forma, ΔG_x°, ΔG_c° y ΔG_m° difieren para una misma reacción, ya que el valor de la magnitud de estado normal μ_i° depende de la elección del estado normal para cada componente i. Por tanto, al usar los datos de energía libre de Gibbs para calcular composiciones en equilibrio, se debe tener claro qué estado normal se ha usado para tabular los datos.

Para aplicar las expresiones anteriores al cálculo de las composiciones en equilibrio, usamos los procedimientos discutidos en el Capítulo 10 para determinar los coeficientes de actividad. Si la disolución de no electrólito es diluida,

podemos aproximar los coeficientes de actividad a 1. En este caso, la constante de equilibrio K_x se reduce entonces a la expresión $K_x = \Pi_i (x_{i,eq})^{\nu_i}$ para disoluciones diluidas ideales (Sec. 9.8).

Dado que $\mu^\circ_{m,i}$ para el soluto i depende de cuál sea el disolvente, la constante de equilibrio K°_m para una reacción dada es diferente en distintos disolventes. Además los coeficientes de actividad son distintos en diversos disolventes debido a las diferentes interacciones moleculares. Así, la extensión del equilibrio es diferente en disolventes distintos.

11.3 EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

Los equilibrios en disolución más comúnmente estudiados son los equilibrios iónicos en disoluciones acuosas. Los equilibrios iónicos son importantes tanto en química inorgánica como en bioquímica. En la mayoría de las reacciones de importancia biológica, al menos algunas de las especies que intervienen son iones. Algunos ejemplos son los fosfatos orgánicos (tales como el trifosfato de adenosina, ATP) y los aniones de ciertos ácidos (como el ácido cítrico), que intervienen en transformaciones metabólicas de energía; iones inorgánicos como H_3O^+ y Mg^{2+} participan en muchas reacciones bioquímicas.

Dado que los datos termodinámicos para especies iónicas están tabulados, por lo general, para el estado normal en la escala de molalidades, utilizaremos la constante de equilibrio en la escala de molalidades K°_m de la Ecuación (11.7) para electrólitos.

Muchas reacciones iónicas en disolución son reacciones ácido-base. Vamos a adoptar la definición de Brønsted de un **ácido** como donante de protones y una **base** como aceptor de protones.

La molécula de agua es *anfótera,* lo que significa que el agua puede actuar tanto como un ácido o como una base. En agua líquida pura y en disoluciones acuosas, se da la siguiente reacción de ionización en cierta proporción:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \tag{11.10}$$

Para (11.10), la constante de equilibrio de actividades (11.6) es

$$K^\circ_w = \frac{a(H_3O^+)a(OH^-)}{[a(H_2O)]^2} \tag{11.11}$$

donde el subíndice w (de agua, en inglés) es tradicional. El estado normal del disolvente H_2O es el agua pura, de modo que $a(H_2O) = 1$ para agua pura [Ec. (11.1)]. En disoluciones acuosas, $a(H_2O) = \gamma_x(H_2O)x(H_2O)$. Para disoluciones acuosas *diluidas,* la fracción molar $x(H_2O)$ es próxima a 1, y (dado que el H_2O es una especie sin carga) $\gamma_x(H_2O)$ es próximo a 1. Por tanto, normalmente aproximamos $a(H_2O)$ como 1 en disoluciones acuosas diluidas. Haciendo $a(H_2O) \approx 1$ y $a_i = \gamma_i m_i/m^\circ$ para cada ion [Ec. (10.30)], se obtiene

$$K^\circ_w = a(H_3O^+)a(OH^-) = [\gamma(H_3O^+)m(H_3O^+)/m^\circ][\gamma(OH^-)m(OH^-)/m^\circ]$$

siendo $m^\circ \equiv 1$ mol/kg y donde el subíndice m de γ se ha omitido. *Todos los coeficientes de actividad sin subíndices en esta sección estarán en la escala de molalidades.* La expresión anterior difiere de (11.7) en la omisión de la actividad del disolvente. El coeficiente de actividad iónico medio molal $\gamma_\pm$ se define como $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ [Ec. (10.43)]. Para la ionización del agua, $\nu_+ = 1 = \nu_-$, $\gamma_\pm^2 = \gamma_+\gamma_-$ y K_w° se transforma en

$$K_w^\circ = \gamma_\pm^2 \, m(H_3O^+)m(OH^-)/(m^\circ)^2 \qquad \text{disolución acuosa diluida} \qquad \textbf{(11.12)*}$$

Experimentalmente (Prob. 14.50) se obtiene para K_w° a 25 °C y 1 atm el valor de $1{,}00 \times 10^{-14}$. Si aproximamos $\gamma_\pm = 1$ para el agua pura, obtenemos $m(H_3O^+) = m(OH^-) = 1{,}00 \times 10^{-7}$ mol/kg en agua pura a 25 °C. Esto da lugar a una fuerza iónica $I_m = 1{,}00 \times 10^{-7}$ mol/kg. La ecuación de Davies (10.71) proporciona $\gamma_\pm = 0{,}9996$ en agua pura, que es prácticamente igual a 1. Por tanto, las molalidades del H_3O^+ y OH^- son, con muy buena aproximación, iguales a $1{,}00 \times \times 10^{-7}$ mol/kg en agua pura a 25 °C. En una disolución acuosa que no sea en extremo diluida, $\gamma_\pm$ en (11.12) probablemente no será próximo a 1.

Dado que μ° para cada especie en disolución depende de la presión, la magnitud ΔG° de la reacción depende de la presión y la constante de equilibrio de la reacción en disolución también depende de la presión. De todas formas, esta dependencia es pequeña. Normalmente, las constantes de equilibrio en disolución se determinan a P próxima a 1 bar, y este valor de P será el que se considere a lo largo de esta sección.

A continuación consideremos la ionización de un ácido débil HX en disolución acuosa. La reacción de ionización y la constante de equilibrio en la escala de molalidades (11.7) son:

$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^- \qquad (11.13)$$

$$K_a^\circ = \frac{[\gamma(H_3O^+)m(H_3O^+)/m^\circ][\gamma(X^-)m(X^-)/m^\circ]}{\gamma(HX)m(HX)/m^\circ} \qquad (11.14)$$

donde el subíndice a (de ácido) es tradicional, y donde la actividad del disolvente (H_2O) se aproxima a 1 en disoluciones diluidas. La Figura 11.1 representa K_a° a 25 °C y 1 bar para algunos ácidos en agua. En la mayoría de los casos, la molalidad de HX es muy baja, y una buena aproximación es tomar $\gamma = 1$ para las especies no cargadas HX. No obstante, aun cuando las molalidades de X^- y H_3O^+ son normalmente mucho menores que las de HX, no podemos poner $\gamma = 1$ para estos iones. El valor de γ para un ion se desvía considerablemente de 1, incluso en disoluciones muy diluidas. Utilizando (10.43) para introducir $\gamma_\pm$, tenemos que

$$K_a = \frac{\gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(X^-)}{m(HX)} \qquad \text{disolución diluida} \qquad (11.15)$$

donde $\gamma_\pm$ es para el par de iones H_3O^+ y X^- y difiere del $\gamma_\pm$ en (11.12). En (11.15) se ha omitido dividir cada molalidad por la molalidad normal m° (= 1 mol/kg), de forma que K_a tiene dimensiones de molalidad (mol/kg). Consecuentemente, el superíndice grado en K_a se ha omitido.

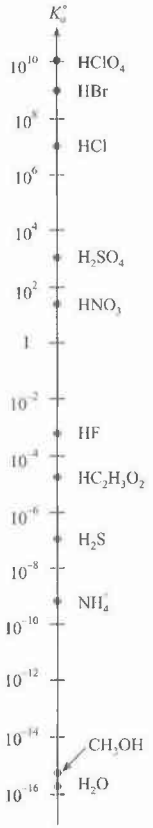


FIGURA 11.1
Constantes de ionización de ácidos en agua a 25 °C y 1 atm. Los valores para los ácidos fuertes son aproximados. Para que los datos sean consecuentes con la Ecuación (11.15), K_a para el H_2O es $\gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(OH^-)/m(H_2O)$, que difiere de K_w. La escala es logarítmica. (Datos tomados de J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3.ª ed., Wiley, 1985, págs. 220-222).

EJEMPLO 11.1

Ionización de un ácido débil

Para el ácido acético ($HC_2H_3O_2$) en agua a 25 °C, $K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg. Calcule la molalidad del H_3O^+ y OH^- en una disolución 0,200 mol/kg de ácido acético en agua a 25 °C.

Para resolver (11.15) para $m(H_3O^+)$ necesitamos $\gamma_\pm$. Para usar la ecuación de Davies (10.71) para estimar $\gamma_\pm$ necesitamos conocer la fuerza iónica I_m, que no puede ser calculada hasta que se conozca $m(H_3O^+)$. La solución a este dilema consiste en estimar inicialmente $m(H_3O^+)$ y $m(X^-)$ tomando $\gamma_\pm = 1$ en (11.15) y obtener las molalidades iónicas. Con estas molalidades aproximadas, calculamos una I_m aproximada y usamos la ecuación de Davies para obtener una $\gamma_\pm$ aproximada, que sustituimos en (11.15) para obtener unos valores más exactos de las molalidades. Si es necesario, podemos usar los nuevos valores de las molalidades para calcular un valor más preciso de I_m, y así sucesivamente.

Sea $m(X^-) = x$. La Ecuación (11.13) da $m(HX) = 0{,}200$ mol/kg $- x$ y $m(H_3O^+) = x$, dado que el H_3O^+ formado por ionización del agua (11.10) es despreciable comparado con el que se produce a partir del ácido acético. Tomando $\gamma_\pm = 1$ en (11.15), tenemos que

$$1{,}75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} \approx \frac{x^2}{0{,}200 \text{ mol/kg} - x} \qquad (11.16)$$

Podemos resolver la Ecuación (11.16) usando la fórmula cuadrática, pero un método mas rápido es una resolución iterativa, tal como se muestra a continuación. Puesto que K_a es mucho menor que la molalidad estequiométrica del ácido (0,200 mol/kg), el grado de ionización será débil, y 0,200 mol/kg $- x$ se puede aproximar por 0,200 mol/kg. (En disoluciones extremadamente diluidas, el grado de ionización es sustancial y esta aproximación no puede realizarse.) Por tanto, $x^2/(0{,}200 \text{ mol/kg}) \approx 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg y $x \approx 1{,}87 \times 10^{-3}$ mol/kg. Con este valor de x, el denominador en (11.16) se convierte en 0,200 mol/kg $-$ 0,002 mol/kg = 0,198 mol/kg. Luego $x^2/(0{,}198 \text{ mol/kg}) \approx 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg, y obtenemos $x \approx 1{,}86 \times 10^{-3}$ mol/kg.

Por tanto, con $\gamma_\pm$ tomado como 1, obtenemos $m(H_3O^+) = m(X^-) \approx 1{,}86 \times \times 10^{-3}$ mol/kg e $I_m \equiv \frac{1}{2}\Sigma_j z_j^2 m_j \approx 1{,}86 \times 10^{-3}$ mol/kg [Ec. (10.62)]. Luego la ecuación de Davies (10.71) nos da $\gamma_\pm = 0{,}953$. La Ecuación (11.15) pasa a ser

$$1{,}75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} = \frac{(0{,}953)^2 x^2}{0{,}200 \text{ mol/kg} - x}$$

Resolviendo iterativamente de igual forma que antes, obtenemos $x = 1{,}95 \times \times 10^{-3}$ mol/kg $= m(H_3O^+) = I_m$. Con este valor de I_m, la ecuación de Davies da $\gamma_\pm = 0{,}952$. A partir de $\gamma_\pm$, la expresión de la constante de equilibrio de $x = 1{,}96 \times 10^{-3}$ mol/kg $= m(H_3O^+)$. Con este valor de I_m se obtiene de nuevo $\gamma_\pm = 0{,}952$, considerándose el cálculo finalizado.

Tenemos $K_w = \gamma_\pm^2 m(H_3O^+) m(OH^-)$. La fuerza iónica viene fijada por la ionización del ácido acético y es $1{,}96 \times 10^{-3}$ mol/kg. La ecuación de Davies permite obtener el mismo valor para $\gamma_\pm$ de los pares H_3O^+ y OH^-, y H_3O^+

y acetato, siendo éste 0,952. Por lo tanto, $m(OH^-) = (1{,}00 \times 10^{-14})/[(0{,}952)^2(1{,}96 \times 10^{-3})]$ mol/kg = $5{,}63 \times 10^{-12}$ mol/kg.

Un método alternativo se basa en el uso de una hoja de cálculo (Fig. 11.2). Se fija el programa de tal forma que se minimice el error `Kerr` a cero, variando el valor de x con una restricción para x entre 0 y m. Se toma como estimación inicial de x el valor obtenido a partir de los cálculos en los que se ha omitido $\gamma_\pm$.

EJERCICIO. Utilice la hoja de cálculo de la Figura 11.2 y resuelva el valor de x.

EJERCICIO. Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución 1,00 mol/kg de $HC_2H_3O_2(ac)$ a 25 °C. (*Respuesta*: $4{,}49 \times 10^{-3}$ mol/kg.)

	A	B	C	D	E	F
1	ácido débil	Ka =	1,75E-05	m =	0,2	
2	x =	1,87E-03	I =	1,87E-03		
3	g =	0,953117	Kcalc =	1,603E-05	Kerr =	-0,0838

	A	B	C	D	E	F
1	ácido débil	Ka =	0,0000175	m =	0,2	
2	x =	0,00187	I =	=B2		
3	g =	=10^(-0,51*(I^0,5/(1+I^0,5)-0,3*I))	Kcalc =	=g^2*x^2/(m-x)	Kerr =	=(D3-C1)/C1

FIGURA 11.2
Hoja de cálculo para la ionización de un ácido débil.

En el Ejemplo 11.1, el valor de I_m es demasiado pequeño y por ello no implica grandes diferencias aunque se incluya $\gamma_\pm$. Esto no es aplicable en el Ejemplo 11.2.

EJEMPLO 11.2

Disolución reguladora

Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución acuosa a 25 °C con las molalidades estequiométricas $m(HC_2H_3O_2) = 0{,}100$ mol/kg y $m(NaC_2H_3O_2) = 0{,}200$ mol/kg [Ec. (10.48)] (disolución tampón).

La sal $NaC_2H_3O_2$ (que es un electrólito 1:1) existe casi por completo en forma de iones positivos y negativos en disolución. Además, la ionización del $HC_2H_3O_2$ contribuirá poco al valor de I_m en comparación con el $NaC_2H_3O_2$. Por tanto, $I_m = \frac{1}{2}(0{,}200 + 0{,}200)$ mol/kg = 0,200 mol/kg. La ecuación de Davies (10.71) nos da entonces $\gamma_\pm \approx 0{,}746$. Sustituyendo en (11.15), obtenemos

$$1{,}75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} = \frac{\gamma_\pm^2 m(H_3O^+) m(C_2H_3O_2^-)}{m(HC_2H_3O_2)}$$

$$= \frac{(0{,}746)^2 m(H_3O^+)(0{,}200 \text{ mol/kg})}{0{,}100 \text{ mol/kg}}$$

donde $m(C_2H_3O_2^-)$ se aproxima bien al considerar que la forman sólo los iones acetato provenientes del acetato de sodio y donde hemos tomado $m(HC_2H_3O_2)$ igual a 0,100 mol/kg, ya que el grado de ionización del ácido acético es mucho menor que en el ejemplo anterior, debido al acetato de sodio añadido (*efecto de ion común*). Resolviendo la ecuación, obtenemos $m(H_3O^+) = 1{,}5_7 \times 10^{-5}$ mol/kg. Nótese que si $\gamma_\pm$ se omite en este ejemplo, obtendríamos $8{,}7_5 \times 10^{-6}$ mol/kg para $m(H_3O^+)$, valor que tiene un error del 44 %. Excepto para disoluciones con fuerza iónica bastante pequeña, los cálculos de equilibrios iónicos que omiten los coeficientes de actividad solamente darán valores cualitativamente correctos. Muchos de los cálculos realizados en cursos de química elemental son correctos sólo en el orden de magnitud, debido a la no consideración de los coeficientes de actividad (y a la no consideración de la formación de pares iónicos en disoluciones de sales).

EJERCICIO. Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución acuosa a 25 °C con las molalidades estequiométricas $m(HC_2H_3O_2) = 1{,}00$ mol/kg y $m(NaCl) =$ $= 0{,}200$ mol/kg. (*Respuesta*: $5{,}60 \times 10^{-3}$ mol/kg.)

EJEMPLO 11.3

Ionización de un ácido débil muy diluido

Para el HOI, $K_a = 2{,}3 \times 10^{-11}$ mol/kg en agua a 25 °C. Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución acuosa de HOI $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/kg a 25 °C.

Tenemos que

$$HOI + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OI^- \qquad (11.17)$$

$$K_a = \gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(OI^-)/m(HOI) \qquad (11.18)$$

donde $\gamma(HOI)$ y $a(H_2O)$ han sido ambos tomados como 1. Dado el pequeño valor de K_a, la fuerza iónica es también pequeña, y podemos tomar $\gamma_\pm = 1$. Si procedemos como hicimos en el caso de $HC_2H_3O_2$, obtenemos $m(H_3O^+) = m(OI^-) = x$ y $m(HOI) = 0{,}00010$ mol/kg $- x$. Puesto que K_a es bastante más pequeño que la molalidad estequiométrica, podemos tomar 0,00010 mol/kg $- x$ igual a 0,00010 mol/kg. Entonces obtenemos $2{,}3 \times 10^{-11}$ mol/kg $= x^2/(0{,}00010$ mol/kg), lo que nos da $x = 4{,}8 \times$ $\times 10^{-8}$ mol/kg $= m(H_3O^+)$. Sin embargo, esta respuesta no puede ser correcta. Sabemos que $m(H_3O^+)$ es igual a $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/kg en agua pura. Una disolución con $m(H_3O^+) = 4{,}8 \times 10^{-8}$ mol/kg tendría una molalidad de H_3O^+ menor que la del agua, y sería básica. No obstante, el HOI es un ácido. El error aquí ha consistido en despreciar la contribución a $m(H_3O^+)$ de la ionización del agua (11.10). En los ejemplos anteriores, el H_3O^+ de la ionización del ácido débil superaba con mucho a la ionización del agua, pero esto no es cierto aquí. Debemos considerar los dos equilibrios simultáneos (11.17) y (11.10).

La ionización del agua se puede tratar como se indica a continuación. Sea m la molalidad estequiométrica del HOI, que es $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/kg en

este problema. Igual que antes, podemos aproximar m(HOI) como m y $\gamma_\pm$ como 1. La Ecuación (11.18) se convierte en $K_a = m(H_3O^+)m(OI^-)/m$. La condición de electroneutralidad se expresa como

$$m(H_3O^+) = m(OH^-) + m(OI^-) = K_w/m(H_3O^+) + m(OI^-)$$

luego $m(OI^-) = m(H_3O^+) - K_w/m(H_3O^+)$. Sustituyendo $m(OI^-)$ en $K_a = m(H_3O^+)m(OI^-)/m$, obtenemos $K_a = m(H_3O^+)^2/m - K_w/m$, luego $m(H_3O^+) = (K_w + mK_a)^{1/2}$. La sustitución de los valores numéricos da $m(H_3O^+) = 1{,}1 \times 10^{-7}$ mol/kg. La disolución es ligeramente ácida, tal como era de esperar.

Un procedimiento sistemático para tratar equilibrios simultáneos se ilustra en el Problema 11.19.

EJERCICIO. ¿A qué molalidad estequiométrica de una disolución acuosa de HOI, a 25 °C, será $m(H_3O^+) = 2{,}0 \times 10^{-7}$ mol/kg? (*Respuesta*: 0,0013 mol/kg.)

Para una disolución acuosa del ácido débil HX con molalidad estequiométrica m, el *grado de disociación* α se define como

$$\alpha \equiv \frac{m(X^-)}{m} = \frac{m(X^-)}{m(X^-) + m(HX)} = \frac{1}{1 + m(HX)/m(X^-)} = \frac{1}{1 + \gamma_\pm^2 m(H_3O^+)K_a}$$

donde se ha usado (11.15). Cuando m tiende a 0, $\gamma_\pm$ tiende a 1. Además, cuando m tiende a 0, la contribución de la ionización del HX a $m(H_3O^+)$ se hace despreciable, y todo el H_3O^+ procede de la ionización de agua. Por tanto, en el límite de dilución infinita, $m(H_3O^+)$ se convierte en $K_w^{1/2}$ y el grado de disociación de HX tiende a

$$\alpha^\infty = \frac{1}{1 + K_w^{1/2}/K_a} = \frac{1}{1 + (10^{-7}\ \text{mol kg}^{-1})/K_a} \qquad \text{en agua a 25 °C} \qquad (11.19)$$

A 25 °C, un ácido con $K_a = 10^{-5}$ mol/kg se encuentra disociado en un 99 % a dilución infinita. Sin embargo, un ácido con $K_a = 10^{-7}$ mol/kg está disociado sólo en un 50 % a dilución infinita. El H_3O^+ proveniente del agua elimina en parte la ionización de un ácido débil a dilución infinita.

En la Figura 11.3 se representa α y $m(H_3O^+)$ frente a la molalidad estequiométrica m del ácido HX en agua a 25 °C para distintos valores de K_a.

Otros tipos de equilibrios iónicos acuosos incluyen reacciones de ácidos y bases catiónicos y aniónicos (por ejemplo, NH_4^+, $C_2H_3O_2^-$, CO_3^{2-}) con el agua (Prob. 11.13); equilibrios de solubilidad (Sec. 11.4); equilibrios de asociación que involucran iones complejos [las constantes de equilibrio para las reacciones $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$ y $Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ se llaman constantes de *asociación* o *estabilidad,* en tanto que las constantes de equilibrio para las reacciones inversas se llaman constantes de *disociación*]; equilibrios de asociación para formar pares iónicos (Sec. 10.9). Véase la Figura 11.4. En vez de presentar la constante de equilibrio K, las tablas suelen dar los valores de pK, donde p$K \equiv -\log K$.

En los cálculos de equilibrios para un primer curso de química se emplean concentraciones molares (y no molalidades). En disoluciones acuosas diluidas

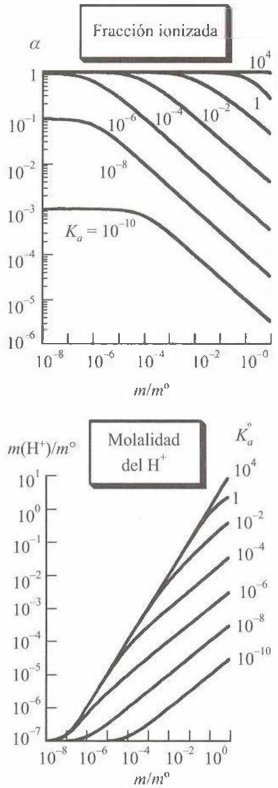


FIGURA 11.3
Grado de disociación y molalidad del H^+ frente a la molalidad estequiométrica del ácido HX en disolución acuosa a 25 °C para varios valores de K_a°. Se ha utilizado la ecuación de Davies para estimar $\gamma_\pm$.

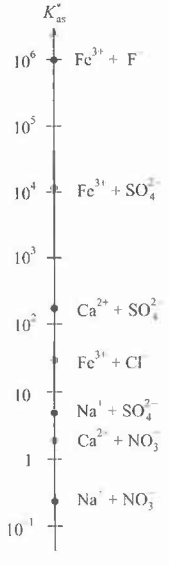


FIGURA 11.4
Constantes de equilibrio de asociación de iones para formar pares iónicos en agua a 25 °C y 1 atm. La escala es logarítmica.

(Prob. 11.21), resulta que las constantes de equilibrio en la escala de molalidades y en la de concentraciones son casi iguales numéricamente, y las concentraciones molares y molales en el equilibrio también. Por tanto, hay poca diferencia si se emplea la escala de concentraciones molares o la de molalidad para disoluciones acuosas diluidas.

11.4 EQUILIBRIOS QUÍMICOS DE SÓLIDOS O LÍQUIDOS PUROS

Hasta ahora en este capítulo solamente hemos tratado reacciones que transcurren en una sola fase. No obstante, muchas reaciones implican uno o más sólidos puros o líquidos puros. Un ejemplo es $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. La condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_{i,eq} = 0$ se cumple estén o no todas las especies en la misma fase. Para aplicar la relación de equilibrio $K^\circ = \Pi_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$ necesitamos una expresión para la actividad de un sólido o líquido puro. La actividad a_i satisface $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ [Ec. (11.2)], luego

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^\circ \qquad \text{sólido o líquido puro} \qquad (11.20)$$

Al igual que en la Sección 5.1, escogemos el estado normal de un sólido o líquido puro como el estado con $P = 1$ bar $\equiv P^\circ$ y T igual a la temperatura de la mezcla de reacción. Por tanto, μ_i° es función solamente de T. Para obtener $\ln a_i$ en (11.20) necesitamos conocer $\mu_i - \mu_i^\circ$. Para una sustancia pura, $\mu_i - \mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P) - \mu_i^*(T, P^\circ)$, ya que el estado normal se encuentra a la misma temperatura que el sistema. La dependencia con la presión de μ en una sustancia pura se calcula de $d\mu = dG_m = -S_m\, dT + V_m\, dP$, por lo que $d\mu_i = V_{m,i}\, dP$ a T constante. Integrando desde la presión normal P° hasta una presión arbitraria P, resulta:

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T) = \int_{P^\circ}^{P} V_{m,i}\, dP' \qquad T \text{ constante, sólido o líquido puro} \qquad (11.21)$$

donde la prima ha sido añadida a la variable muda de integración para evitar el uso de P con dos significados diferentes en la misma ecuación. Sustituyendo (11.21) en (11.20), da

$$\ln a_i = \frac{1}{RT} \int_{P^\circ}^{P} V_{m,i}\, dP' \qquad \text{sólido o líquido puro, } T \text{ constante} \qquad (11.22)$$

donde $V_{m,i}$ es el volumen molar de i puro. Dado que los sólidos y líquidos son bastante incompresibles, es una buena aproximación tomar $V_{m,i}$ como independiente de P y sacarlo de la integral, resultando

$$\ln a_i \approx (P - P^\circ) V_{m,i}/RT \qquad \text{sólido o líquido puro} \qquad (11.23)$$

A la presión normal de 1 bar, la actividad de un sólido o líquido puro es 1 (dado que la sustancia se encuentra en su estado normal). G es relativamente insensible a la presión para fases condensadas (Sec. 4.5). Por lo tanto, esperamos

que a_i sea bastante insensible a la presión para sólidos y líquidos. Por ejemplo, un sólido de peso molecular 200 y densidad 2,00 g/cm^3 tiene un $V_{m,i}$ = 100 cm^3/mol. De (11.23), encontramos que a P = 20 bar y T = 300 K, a_i = 1,08, valor muy próximo a 1. Si P se mantiene moderado, digamos por debajo de 20 bar, podemos aproximar razonablemente la actividad de la mayoría de los sólidos y líquidos puros a 1. Esta aproximación no es válida para una sustancia con un V_m grande, tal como un polímero.

Como ejemplo, consideremos el equilibrio

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \tag{11.24}$$

La Ecuación (11.6) da $K^\circ = a[CaO(s)]a[CO_2(g)]/a[CaCO_3(s)]$. Si P no es alta, podemos tomar la actividad de cada sólido como 1 y la actividad del gas (suponiendo que se trata de un gas ideal) como $P(CO_2)/P^\circ$ [Ec. (10.96) con la fugacidad sustituida por la presión]. Por tanto,

$$K^\circ \approx a[CO_2(g)] \approx P(CO_2)/P^\circ \qquad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \tag{11.25}$$

Por tanto, a una T dada, la presión del CO_2 sobre el $CaCO_3(s)$ es constante. No obstante, nótese que en el cálculo de ΔG° empleando $\Delta G^\circ = \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$, sería un error omitir G_m para los sólidos $CaCO_3$ y CaO. El hecho de que a para cada sólido es casi 1 significa que $\mu - \mu^\circ$ ($=RT \ln a$) de cada sólido es casi 0. Sin embargo, μ° para cada sólido no es cercano a cero y debe ser incluido en el cálculo de ΔG°.

Considere ahora el equilibrio entre una sal sólida $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ y una disolución acuosa saturada de la sal. La reacción es

$$M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s) \rightleftharpoons \nu_+ M^{z_+}(ac) + \nu_- X^{z_-}(ac) \tag{11.26}$$

donde z_+ y z_- son las cargas de los iones y ν_+ y ν_- son los números de iones positivos y negativos. Eligiendo la escala de molalidades para los solutos, la constante de equilibrio según (11.26) es

$$K^\circ = \frac{(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s)]} = \frac{(\gamma_+ m_+/m^\circ)^{\nu_+}(\gamma_- m_-/m^\circ)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s)]}$$

donde a_+, γ_+ y m_+ son la actividad, el coeficiente de actividad en la escala de molalidades y la molalidad del ion $M^{z_+}(ac)$. Si el sistema no se encuentra a una presión alta, podemos tomar a = 1 para la sal pura. Eliminando m° de K° y usando la definición $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ [Ec. (10.43)], tenemos como constante de equilibrio el **producto de solubilidad** (ps)

$$K_{ps} = (\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}(m_+)^{\nu_+}(m_-)^{\nu_-} \tag{11.27}*$$

La Ecuación (11.27) es válida para cualquier sal, pero su principal aplicación es en sales poco solubles en agua. Para una sal altamente soluble, la fuerza iónica de su disolución saturada es grande, el coeficiente de actividad iónico medio $\gamma_\pm$ difiere sustancialmente de 1 y no disponemos de un método adecuado para estimar $\gamma_\pm$. Además, la formación de pares iónicos puede ser importante en disoluciones concentradas de una sal.

EJEMPLO 11.4

Equilibrios del producto solubilidad

Para el AgCl en agua, $K_{ps} = 1{,}78 \times 10^{-10}$ mol^2/kg^2 a 25 °C. Calcule la solubilidad del AgCl a 25 °C en (*a*) agua pura; (*b*) una disolución 0,100 mol/kg de $KNO_3(ac)$; (*c*) una disolución 0,100 mol/kg de KCl(*ac*).

(*a*) Para $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$, tenemos que

$$K_{ps} = \gamma_\pm^2 m(Ag^+)m(Cl^-)$$

Debido al muy pequeño valor de K_{ps}, la fuerza iónica de una disolución saturada de AgCl es extremadamente pequeña y $\gamma_\pm$ se puede tomar como 1. Puesto que en una disolución que sólo contenga AgCl disuelto $m(Ag^+) = m(Cl^-)$, tenemos que $1{,}78 \times 10^{-10}$ mol^2/kg$^2 = [m(Ag^+)]^2$. Luego $m(Ag^+) = 1{,}33 \times 10^{-5}$ mol/kg. La solubilidad del AgCl en agua pura a 25 °C es $1{,}33 \times 10^{-5}$ moles por kilogramo de disolvente.

(*b*) La fuerza iónica de una disolución de KNO_3 0,100 mol/kg es 0,100 mol/kg. La ecuación de Davies (10.71) nos da $\gamma_\pm = 0{,}78$. Tomando $m(Ag^+) = m(Cl^-)$, tenemos $1{,}78 \times 10^{-10}$ mol^2/kg$^2 = (0{,}78)^2[m(Ag^+)]^2$. Luego $m(Ag^+) = 1{,}71 \times 10^{-5}$ mol/kg. Obsérvese el aumento del 29 % en la solubilidad comparada con la solubilidad en agua pura. El KNO_3 añadido reduce $\gamma_\pm$ y aumenta la solubilidad, fenómeno denominado *efecto salino*.

(*c*) En KCl 0,100 mol/kg, la fuerza iónica es 0,100 mol/kg y la ecuación de Davies nos da $\gamma_\pm = 0{,}78$. El Cl^- proveniente del AgCl es despreciable comparado con el del KCl. Tomando $m(Cl^-) = 0{,}100$ mol/kg, tenemos

$$1{,}78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{kg}^2 = (0{,}78)^2 m(Ag^+)(0{,}100 \text{ mol/kg})$$

Por tanto, $m(Ag^+) = 2{,}9 \times 10^{-9}$ mol/kg. Obsérvese el fuerte decrecimiento de la solubilidad comparado con la solubilidad en agua pura o en una disolución de KNO_3 (efecto de ion común).

EJERCICIO. Calcule la solubilidad del AgCl en $Ag_2SO_4(ac)$ 0,0200 mol/kg a 25 °C. (*Respuesta*: $6{,}77 \times 10^{-9}$ mol/kg.)

En el Ejemplo 11.4 se ha ignorado la posibilidad de formación de pares iónicos, y hemos supuesto que todo el cloruro de plata en disolución está como iones Ag^+ y Cl^-. Esta es una suposición razonable para disoluciones diluidas de un electrólito 1:1. Sin embargo, trabajando con K_{ps} para electrólitos que no sean 1:1, se puede cometer un error considerable si no se tiene en cuenta la posibilidad de formación de pares iónicos; véanse el Problema 11.28, y L. Meites, J. S. F. Pode y H. C. Thomas, *J. Chem. Educ.* **43,** 667 (1966).

Aunque la formación de pares iónicos puede despreciarse en el ejemplo anterior, normalmente la formación de iones complejos no puede despreciarse en disoluciones de AgCl. Los iones Ag^+ y Cl^- reaccionan en disoluciones acuosas para formar una serie de cuatro iones complejos: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(ac)$, $AgCl(ac) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$, $AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$, $AgCl_3^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_4^{3-}$. La consideración de la formación de iones complejos indica que aunque los resultados de los apartados (*a*) y (*b*) del ejemplo anterior son correctos, el resultado de (*c*) no lo es.

Para una reacción homogénea, tal como $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ o $HCN(ac) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CN^-(ac)$, siempre habrá algo de cada especie presente en el equilibrio. En cambio, reacciones en las que participan sólidos puros pueden llegar a completarse. Por ejemplo, para $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K^\circ = P(CO_2)/P^\circ$ [Ec. (11.25)]. A 800 °C, $K^\circ = 0{,}24$ para esta reacción. Si ponemos $CaCO_3(s)$ a 800 °C en un recipiente vacío, el $CaCO_3$ se descompondrá hasta que $P(CO_2)$ alcance el valor de 0,24 bar. Si el volumen del recipiente es lo suficientemente grande, todo el $CaCO_3$ se descompondrá antes de que se alcance la presión de equilibrio. De manera similar, si añadimos un cristal de AgCl a un volumen suficientemente grande de agua, todo el AgCl se disolverá sin que $\gamma_\pm^2 m(Ag^+)m(Cl^-)$ alcance K_{ps}.

EJEMPLO 11.5

Cálculo de K_{ps}

Los valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ para el $Ag_2SO_4(s)$, $Ag^+(ac)$ y $SO_4^{2-}(ac)$ son −618,41, 77,11 y −744,53 kJ/mol, respectivamente. Calcule K_{ps} para el Ag_2SO_4 en agua a 25 °C.

La reacción es $Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$. Calculamos $\Delta G^\circ_{298} = = 28{,}10$ kJ/mol. Empleando $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$, obtenemos

$$K^\circ_{ps} = 1{,}2 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad K_{ps} = 1{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol}^3/\text{kg}^3$$

EJERCICIO. Los valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ para $K^+(ac)$, $Cl^-(ac)$ y $KCl(s)$ son −283,27, −131,228 y −409,14 kJ/mol, respectivamente. Calcule K_{ps} para el KCl en agua a 25 °C. (*Respuesta*: 8,68 mol^2/kg^2.)

11.5 EQUILIBRIO QUÍMICO EN MEZCLAS DE GASES NO IDEALES

La actividad a_i del componente i de una mezcla de gases no ideales es [Ecs. (10.96) y (10.99)]

$$a_i = f_i/P^\circ = \phi_i P_i/P^\circ = \phi_i x_i P/P^\circ \qquad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \qquad (11.28)$$

siendo f_i, ϕ_i, P_i y x_i la fugacidad, el coeficiente de fugacidad, la presión parcial y la fracción molar del gas i, y P es la presión de la mezcla. Sustituyendo en $K^\circ = \Pi_i (a_i)^{\nu_i}$ [Ec. (11.6)], da para una reacción en fase gaseosa en equilibrio con coeficientes estequiométricos ν_i

$$K^\circ = \prod_i \left(\frac{f_i}{P^\circ}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{\phi_i x_i P}{P^\circ}\right)^{\nu_i} \qquad (11.29)$$

El estado normal de cada gas tiene la presión fija de 1 bar, de forma que ΔG° depende solamente de T. Por tanto, la constante de equilibrio K°, que es igual a $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$ [Ec. (11.4)], depende sólo de T. Usando la identidad $\Pi_i(a_i b_i) = = \Pi_i a_i \Pi_i b_i$ reescribimos (11.29) como

$$\frac{K^\circ}{\prod_i (\phi_i)^{\nu_i}} = \prod_i \left(\frac{x_i P}{P^\circ}\right)^{\nu_i} \qquad (11.30)$$

Para calcular la composición de equilibrio a una T y P dadas en una mezcla reactiva de gases no ideales se usa con frecuencia el siguiente procedimiento aproximado. Se emplean tablas de valores de $\Delta_f G_T^\circ$ para los gases reactivos de cara a obtener ΔG_T° de la reacción. La constante de equilibrio K° se calcula entonces a partir de ΔG_T°. Los coeficientes de fugacidad ϕ_i^* (T, P) de los gases puros son calculados usando o bien la ley de los estados correspondientes con diagramas de ϕ_i^* en función de la temperatura y la presión reducidas (Sec. 10.11) o bien por medio de tablas de valores de $\phi_i^*(T, P)$ para los gases individuales. Entonces se usa la regla de Lewis-Randall $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$ (Sec. 10.11) para estimar ϕ_i para cada gas en la mezcla. La magnitud de la izquierda de (11.30) se calcula, y luego usamos (11.30) para encontrar la composición de equilibrio siguiendo los procedimientos de la Sección 6.4.

Un procedimiento mejor, pero más complicado, consiste en usar una ecuación de estado para la mezcla. Inicialmente se fijan todos los valores de ϕ_i iguales a 1 y se resuelve (11.30) para la estimación inicial de la composición de equilibrio. Se utiliza la ecuación de estado de mezcla para calcular cada ϕ_i a partir de la Ecuación (10.101) a dicha composición. Estos valores de ϕ_i se utilizan para resolver (11.30) a partir de una mejora de la estimación de la composición de equilibrio, la cual se usa posteriormente junto con la ecuación de estado para determinar valores de ϕ_i mejorados, y así sucesivamente. Se continúa con el proceso hasta que no se observan cambios en la composición. Como ejemplo de dichos cálculos, véase H. F. Gibbard y M. R. Emptage, *J. Chem. Educ.*, **53**, 218 (1976).

11.6 PROGRAMAS COMPUTACIONALES PARA CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Un medio natural y acuoso como es un lago o un arroyo puede contener una o varias docenas de sustancias químicas disueltas, que pueden reaccionar entre ellas para formar centenares de posibles especies disueltas o precipitados sólidos. Para tratar con sistemas tan complejos, un programa computacional es fundamental. Existen dos métodos comunes de problemas de computación en disolución para equilibrios múltiples a T y P constantes. Una aproximación utiliza las constantes de equilibrio y determina las concentraciones de las distintas especies que satisfacen las expresiones de la constante de equilibrio y la estequiometría (conservación de la materia) requeridas. Una aproximación alternativa considera G de cada fase como $G = \Sigma_i n_i \mu_i$, donde cada μ_i se expresa como una función de la composición. Posteriormente, se minimiza G del sistema variando la composición de acuerdo con los requerimientos estequiométricos (véase W. R. Smith y R. W. Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis*, Krieger, 1991, para más detalles). Muchos de los siguientes programas incorporan una base de datos de energías libres y parámetros para la estimación de los coeficientes iónicos de actividad.

Los programas MINTEQA2 (www.scisoftware.com y www.cosmoclink.co.za/iscp/models/geochem/minteqa2/minteqa2.htm), MINEQL+ (www.mineql.com/), y PHREEQC (water.usgs.gov/software/phreeqc.html) son programas computacionales similares para cálculos en sistemas acuosos naturales o de laboratorio con fuerzas iónicas inferiores a 0,5 mol/kg. Los coeficientes de actividad se estiman a partir de la fórmula de Debye-Hückel (10.60) con la adición de un término proporcional a I_m, utilizando parámetros ajustados para cada especie. Si estos pará-

metros no están disponibles, se utiliza la ecuación de Davies. Los coeficientes de actividad para especies de soluto sin carga se estiman a partir de la expresión

$$\log_{10} \gamma_i = 0{,}1(I_m/m^\circ)$$

Los coeficientes de actividad de diversos solutos sin carga en disolución acuosa determinados experimentalmente se han encontrado ajustando la ecuación $\log_{10} \gamma_i = b_i(I_m/m^\circ)$, donde b_i difiere para diferentes especies. Para varias especies en agua a 25 °C, b_i es aproximadamente 0,1. MINTEQA2 y PHREEQC son programas de DOS y se pueden descargar de forma gratuita (en la dirección www.cosmiclink.co.za/iscp/models/geochem/geochem.htm). MINEQL+ tiene una versión para DOS y Windows.

El programa EQS4WIN (www.mathrek.com) resuelve problemas de equilibrios múltiples que pueden incluir varias fases pero no utiliza coeficientes de actividad o fugacidad, asumiendo la idealidad de las fases.

ChemSage [www.esm-software.com/chemsage/; G. Eriksson y K. Hack, *Metalurg. Trans. B* **21B**, 1013 (1190)] es un programa de uso general para DOS que realiza cálculos de equilibrios químicos no ideales en sistemas multifase a temperaturas superiores a 6000 K y presiones de 1 Mbar. Para gases no ideales, los coeficientes de fugacidad se obtienen utilizando la ecuación del virial. Para disoluciones acuosas de electrólitos se utilizan las ecuaciones de Pitzer. Para disoluciones de no electrólitos, el usuario puede optar entre varios modelos para la estimación de los coeficientes de actividad. Para obtener este potente programa se debe pagar un precio no menos elevado (2495$ o 1295$ como precio académico en el 2001). FACT-Win (www.crct.polymtl.ca/FACT/FACTWin/FactWin.htm) es un programa de Windows que usa ChemSage para el cálculo de equilibrios.

HSC Chemistry (www.esm-software.com/hsc/) es un programa de Windows para cálculos del equilibrio químico de un sistema multifásico. Los gases se asumen como ideales y el usuario debe especificar los coeficientes de actividad de las especies en disolución.

Se puede utilizar Internet para realizar el cálculo de equilibrios químicos de forma gratuita. El programa TCC (blue.caltech.edu/tcc) lleva a cabo cálculos de equilibrios de gases ideales. El usuario selecciona los compuestos deseados incluidos en una base de datos de varios cientos de gases, y selecciona la T, P y composición inicial. El programa considera todas las posibles reacciones que involucran a los compuestos seleccionados y determina la composición de equilibrio. EQUILIB-Web y AQUALIB-Web (www.crct.polymtl.ca/FACT/web/factweb.htm) realizan cálculos de equilibrio involucrando gases ideales o disoluciones acuosas diluidas, y que están limitados a no más de tres reactivos. INFRA (www.com2com.ru/~maikov/) hace cálculos de gases ideales y reales en mezclas que contengan más de 20 especies. Los coeficientes de fugacidad se obtienen a partir de la ecuación de Peng-Robinson (Prob. 8.16).

11.7 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN EN LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

De $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ [Ec. (11.4)], tenemos que

$$\ln K^\circ = -\Delta G^\circ/RT \qquad (11.31)$$

donde $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$ es la variación normal de la energía de Gibbs (todas las especies en sus estados normales). Para gases, sólidos y líquidos puros, escogemos un estado normal de presión fija ($P^\circ = 1$ bar), de forma que ΔG° y por tanto K° son independientes de la presión y sólo dependen de T. Para disoluciones líquidas y sólidas, escogemos un estado normal de presión variable, con la presión del estado normal igual a la presión de la disolución, de forma que ΔG° y K° son ambas funciones de T y P.

Derivando (11.31) con respecto a T, obtenemos

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} - \frac{(\partial \Delta G^\circ/\partial T)_P}{RT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta S^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ + T\,\Delta S^\circ}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad \textbf{(11.32)*}$$

Al deducir (11.32), hemos usado $(\partial \Delta G^\circ/\partial T)_P = (\partial/\partial T)_P \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ = \Sigma_i \nu_i (\partial \mu_i^\circ/\partial T)_P = = -\Sigma_i \nu_i \bar{S}_i^\circ = -\Delta S^\circ$, dado que $(\partial \mu_i/\partial T)_P = -\bar{S}_i$ [Ec. (9.30)]. Cuando no participan disoluciones de sólidos o liquidos, la derivada parcial en (11.32) se convierte en una derivada ordinaria. ΔH° es igual a $\Sigma_i \nu_i \bar{H}_i^\circ$, donde los ν_i son los coeficientes estequiométricos y los $\bar{H}_i^\circ$ son las entalpías molares (o molares parciales) en el estado normal. Para la aplicación de (11.32) a reacciones en disolución, véase el Problema 11.41.

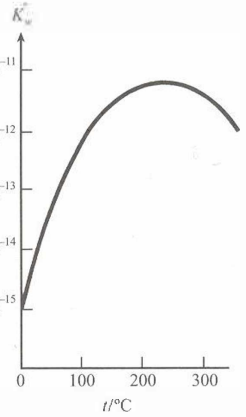


FIGURA 11.5
Constante de ionización $K_w^\circ = \gamma_\pm^2 m_+ m_-/(m^\circ)^2$ para el agua líquida saturada frente a la temperatura. La escala vertical es logarítmica. [Datos tomados de H. L. Clever. *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968).]

La Figura 11.5 representa la constante de ionización en la escala de molalidades K_w° del agua líquida saturada (agua en equilibrio con su vapor) en función de la temperatura. La presión no es constante en este dibujo, pero por debajo de 250 °C el efecto de la variación de la presión sobre K_w° es pequeño. En el máximo de K_w° a 220 °C, $\partial \ln K_w^\circ/\partial T$ es cero y ΔH° para la ionización es cero [Ec. (11.32)]. La fuerte dependencia de ΔH° para la ionización del agua con respecto a la temperatura (que va desde +60 kJ/mol a 0 °C hasta −100 kJ/mol a 300 °C) es un ejemplo del hecho de que para muchas reacciones iónicas en disolución acuosa, ΔH° depende en gran medida de T (a diferencia de las reacciones en fase gaseosa, donde ΔH° suele variar muy lentamente con T).

Consideremos una reacción en la cual todos los reactivos y productos se encuentran en una disolución líquida o sólida. Derivando (11.31) con respecto a P, obtenemos

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -\frac{\Delta V^\circ}{RT}$$

donde se ha usado $(\partial \mu_i/\partial P)_T = \bar{V}_i$ [Ec. (9.31)]. Si la reacción incluye especies en una disolución líquida o sólida y especies que no lo están (por ejemplo, un producto de solubilidad), entonces al calcular ΔV° consideramos sólo las especies en la disolución. Las especies que no se encuentran en la disolución tienen estados normales independientes de la presión y no contribuyen a $\partial \Delta G^\circ/\partial P$. (De todas formas, debemos tener en cuenta el efecto de la presión en la actividad de tales especies en K°.) Por tanto, para cualquier reacción

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_{\text{dis}}^\circ}{RT} \qquad (11.33)$$

donde el subíndice recuerda que solamente se deben incluir las especies en disolución al calcular ΔV°_{dis}. Normalmente, ΔV°_{dis} es pequeño y la dependencia de K° con la presión es pequeña, a no ser que se alcancen altas presiones.

La Figura 11.6 muestra la constante de ionización K°_w [Ec. (11.12)] para el agua a 25 °C en función de la presión. Un incremento en P de 1 a 200 bar incrementa K°_w en un 18 %, y un aumento en la presión de 1 a 1000 bar, aproximadamente dobla el valor de K°_w.

Aunque K° depende ligeramente de la presión, suele depender fuertemente con la temperatura, ya que ΔH° en (11.32) es normalmente grande. Por ejemplo, la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ tiene $\Delta H^\circ \approx -25$ kcal/mol, y su constante de equilibrio K° decrece de 3×10^{13} a 200 K a 3×10^{-7} a 1000 K (Fig. 6.6).

Otro ejemplo es la desnaturalización (despliegue) de una proteína. Una molécula de proteína es una larga cadena polimérica de aminoácidos. Las enzimas son proteínas globulares. En una proteína globular, algunas porciones de la cadena se enrollan en segmentos helicoidales que se estabilizan por enlaces de hidrógeno entre una vuelta de una hélice y la siguiente. La proteína parcialmente enrollada se repliega sobre sí misma, dando una forma neta elipsoidal. El plegamiento no es aleatorio, pero está determinado parcialmente por los enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals (Sec. 22.10) y enlaces covalentes S—S entre los aminoácidos que contienen azufre. En la reacción de desnaturalización, la proteína se despliega en una conformación aleatoria denominada ovillo aleatorio.

La rotura de enlaces de hidrógeno durante la desnaturalización requiere energía y produce una estructura de la proteína más desordenada, y por tanto contribuye positivamente a $\Delta_{des}H^\circ$ y a $\Delta_{des}S^\circ$ (des por desnaturalización). Además, las interacciones entre las dos formas de la proteína y el agua del disolvente conducen a contribuciones negativas a $\Delta_{des}H^\circ$ y a $\Delta_{des}S^\circ$, que se hacen rápidamente menos importantes a medida que T aumenta. Por tanto, $\Delta_{des}H^\circ$ y $\Delta_{des}S^\circ$ aumentan rápidamente al aumentar T (Fig. 11.7). El resultado neto es la curva de $\Delta_{des}G^\circ$ frente a T de la Figura 11.7, que muestra cómo sucede la desnaturalización cuando se eleva T. En el intervalo de temperaturas en el que se produce la desnaturalización, $\Delta_{des}H^\circ$ es grande (típicamente de 200 a 600 kJ/mol), de modo que la desnaturalización se da en un estrecho intervalo de T. Por ejemplo, la enzima digestiva quimotripsina en disolución acuosa a pH 2 se encuentra en un 97 % en su forma nativa (globular) a 37 °C, y un 96 % desnaturalizado a 50 °C. Obsérvese a partir de la Figura 11.7 que $\Delta_{des}H^\circ$ y $\Delta_{des}S^\circ$ pueden ser ambas positi-

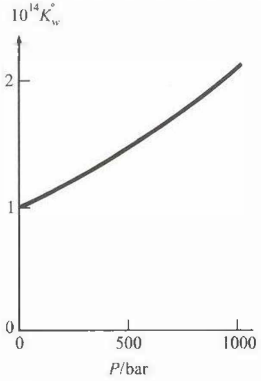


FIGURA 11.6
Constante de ionización del agua K°_w frente a la presión a 25 °C. [Datos tomados de D. A. Lown et al., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968).]

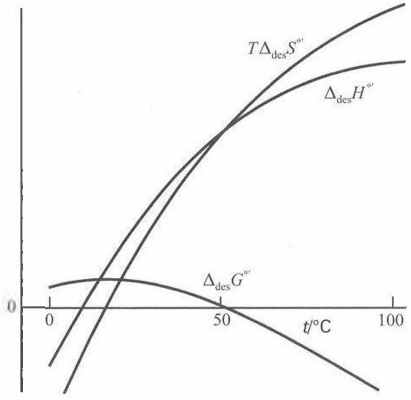


FIGURA 11.7
Dependencias típicas de algunas propiedades termodinámicas con la temperatura para la desnaturalización de una proteína en agua.

va o negativa, dependiendo de T. La forma parabólica de la curva de $\Delta_{\text{des}}G^\circ$ indica que $\Delta_{\text{des}}G^\circ$ pasa a ser negativa a alguna temperatura por debajo de 0 °C; de hecho, se ha observadop la desnaturalización de proteínas en agua superenfriada (P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton, 1996, sec. 1.2.2).

11.8

RESUMEN DE ESTADOS NORMALES

La constante de equilibrio para una reacción es $K^\circ = \Pi_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$ [Ec. (11.6)]. La actividad de la especie i es $a_i = \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT]$ [Ec. (11.1)], donde μ_i° es el potencial químico del estado normal de i. Por tanto, la elección del estado normal determina a_i y determina la forma de la constante de equilibrio.

La Tabla 11.1 resume las elecciones posibles de estados normales tomadas en secciones anteriores y lista las expresiones de los potenciales químicos.

TABLA 11.1

Resumen de estados normales (o estándar) y potenciales químicos[a]

Sustancia	Estado normal	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$
Gas (puro o en mezcla gaseosa)	Gas puro ideal a 1 bar y T	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (f_i/P^\circ)$
Líquido puro o sólido puro	Sustancia pura a 1 bar y T	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \int_{P^\circ}^{P} V_{\text{m},i}\, dP'$
Componente de disolución: Convenio I	i puro a T y P de la disolución	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln (\gamma_{\text{I},i} x_i)$
Disolvente A	A puro a T y P de la disolución	$\mu_\text{A} = \mu_\text{A}^*(T, P) + RT \ln (\gamma_\text{A} x_\text{A})$
Soluto no electrolítico:		
Convenio II	Estado ficticio con $x_i = 1 = \gamma_{\text{II},i}$	$\mu_i = \mu_{\text{II},i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{\text{II},i} x_i)$
Escala de molalidades	Estado ficticio con $m_i/m^\circ = 1 = \gamma_{m,i}$	$\mu_i = \mu_{m,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ)$
Escala de concentraciones	Estado ficticio con $c_i/c^\circ = 1 = \gamma_{c,i}$	$\mu_i = \mu_{c,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{c,i} c_i/c^\circ)$
Soluto electrolítico:		
Escala de molalidades	Estado ficticio con $\gamma_\pm = 1 = \nu_\pm m_i/m^\circ$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu$

[a] Comportamientos límite: $\phi_i \to 1$ cuando $P_i \to 0$, donde $f_i = \phi_i x_i P$; $\gamma_{\text{I},i} \to 1$ cuando $x_i \to 1$; $\gamma_\text{A}^\infty = 1$; $\gamma_{\text{II},i}^\infty = 1$; $\gamma_{m,i}^\infty = 1$; $\gamma_{c,i}^\infty = 1$; $\gamma_\pm^\infty = 1$.

11.9

CAMBIO DE ENERGÍA DE GIBBS DE UNA REACCIÓN

El término *cambio de energía de Gibbs de una reacción* tiene al menos tres significados diferentes, que vamos a tratar a continuación.

1. ΔG°. La variación normal (o estándar) de energía de Gibbs molar ΔG° de una reacción se define por (11.5) como $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$, donde μ_i° es el valor

del potencial químico de la sustancia i en su estado normal (o estándar). Puesto que μ_i° es una magnitud intensiva y ν_i es adimensional, ΔG° es una magnitud intensiva con unidades cal/mol o J/mol. Para una reacción en fase gaseosa, el estado normal de cada gas es el estado hipotético del gas ideal puro a la presión de 1 bar. Para una reacción en una disolución líquida usando la escala de molalidades, el estado normal de cada soluto no electrólito es el estado hipotético con $m_i = 1$ mol/kg y $\gamma_{m,i} = 1$. Estos estados normales no se corresponden con los estados de los reactivos en la mezcla de reacción. Por tanto, ΔG° (y ΔH°, ΔS°, etc.) no se refiere a la variación real en la mezcla de reacción, sino a una variación hipotética desde los estados normales de los reactivos por separado hasta los estados normales de los productos por separado.

2. $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$. La Ecuación (4.99) dice que $dG/d\xi = \Sigma_i \nu_i \mu_i$ a T y P constantes, donde ξ es el grado de avance (o extensión) de la reacción, las μ_i son los potenciales químicos en la mezcla de reacción a un valor particular de ξ y dG es un cambio infinitesimal en la energía de Gibbs de la mezcla de reacción debido al cambio en el grado de avance de la reacción desde ξ hasta $\xi + d\xi$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \tag{11.34}$$

El sumatorio en el lado derecho de (11.34) se designa frecuentemente por $\Delta_r G$ o ΔG, pero esta notación es confusa, en el sentido de que $\Sigma_i \nu_i \mu_i$ no es el cambio en G del sistema al ocurrir la reacción, sino la velocidad de cambio instantáneo en G con respecto a ξ. Si la mezcla de reacción fuera de masa infinita, de forma que un cambio finito en ξ no cambiase los μ_i en la mezcla, entonces $\Sigma_i \nu_i \mu_i \times 1$ mol sería ΔG para una variación $\Delta\xi = 1$ mol. Obsérvese que $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ es la pendiente de la curva de G frente a ξ (Fig. 4.9).

3. ΔG. De la Ecuación (9.23), la energía de Gibbs de una mezcla de reacción homogénea en un instante dado es igual a $\Sigma_i n_i \mu_i$, donde n_i (que no debe ser confundido con el coeficiente estequiométrico ν_i) es el número de moles de i en la mezcla y μ_i es su potencial químico en la mezcla. Si a tiempos t_1 y t_2 estas cantidades son $n_{i,1}$, $\mu_{i,1}$ y $n_{i,2}$, $\mu_{i,2}$, respectivamente, entonces el cambio ΔG en la energía de Gibbs del sistema reactivo desde t_1 hasta t_2 es $\Delta G = \Sigma_i n_{i,2}\mu_{i,2} - \Sigma_i n_{i,1}\mu_{i,1}$.

Las cantidades ΔG° y $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ están relacionadas. Sustituyendo $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ [Ec. (11.2)] en (11.34) da

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

Utilizando $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ$ [Ec. (11.5)] y $\Sigma_i \nu_i \ln a_i = \Sigma_i (\ln a_i)^{\nu_i} = \ln \Pi_i (a_i)^{\nu_i}$ [Ecs. (1.68) y (1.67)], obtenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \qquad Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i} \tag{11.35}$$

donde Q es el **cociente de reacción** (usado anteriormente en la Sección 6.4). Ya que $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ [Ec. (11.4)], podemos reescribir la Ecuación (11.35) como

$$(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = RT \ln (Q/K^\circ) \tag{11.36}$$

Las actividades de los productos de la reacción aparecen en el numerador de Q. En el comienzo de la reacción, cuando todavía no hay productos, $Q = 0$ y (11.36) da $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = -\infty$. (Véase la pendiente negativamente infinita en la curva de G frente a ξ, en la Figura 4.9 a $\xi = 0$.) Antes de que se alcance el equilibrio, tenemos $Q < K^\circ$ y $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} < 0$. En el equilibrio, $Q = K^\circ$ y $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = 0$. Para un sistema con $Q > K^\circ$, (11.36) da $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} > 0$ y la reacción transcurre al revés; Q disminuye hasta que en el equilibrio $Q = K^\circ$, $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = 0$ y G es mínima. La dirección de la reacción espontánea a T y P constantes queda determinada por el signo de $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$.

Una reacción dada a T y P constantes tiene un solo valor de ΔG°, pero $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ en el sistema puede tener cualquier valor desde $-\infty$ hasta $+\infty$.

En lugar de usar ΔG°, los bioquímicos suelen emplear la magnitud $\Delta G^{\circ\prime}$, definida por

$$\Delta G^{\circ\prime} \equiv \sum_{i \neq H^+} \nu_i \mu_i^\circ + \nu(H^+)\mu^{\circ\prime}(H^+) \tag{11.37}$$

donde $\mu^{\circ\prime}(H^+)$ es el potencial químico de H^+ a una actividad del H^+ de 10^{-7}. Debido a que los fluidos biológicos tienen molalidades de H^+ próximas a 10^{-7} mol/kg, los valores de $\Delta G^{\circ\prime}$ son más apropiados para el estudio de las reacciones en organismos vivos que los valores de ΔG°, que tienen una molalidad referida al estado normal de 1 mol/kg.

11.10 REACCIONES ACOPLADAS

Supongamos que se producen dos reacciones químicas en un sistema y que hay una especie química que participa en ambas reacciones. Las reacciones son entonces *acopladas,* ya que una reacción influirá en la posición de equilibrio de la otra. Por tanto, supongamos que la especie M es un producto de la reacción 1 y es un reactivo de la reacción 2:

Reacción 1: $\quad A + B \rightleftharpoons M + D$

Reacción 2: $\quad M + R \rightleftharpoons S + T$

Si la reacción 1 tiene $\Delta G^\circ \gg 0$ y la constante de equilibrio $K \ll 1$, entonces a concentraciones ordinarias en ausencia de la reacción 2 muy poco A y B reaccionarán para producir M y D. Si la reacción 2 tiene $\Delta G^\circ \ll 0$ y $K \gg 1$, y se dan ambas reacciones, la reacción 2 gastará grandes cantidades de M, impulsando así a la reacción 1 a progresar considerablemente.

Un ejemplo de reacciones acopladas es la observación de que la mayoría de las sales de fosfato son prácticamente insolubles en agua, pero bastante solubles en disoluciones acuosas de ácidos fuertes. En disoluciones ácidas, la relativamente fuerte base de Brønsted PO_4^{3-} reacciona en gran proporción con H_3O^+ para producir el extremadamente débil ácido HPO_4^{-2} (que vuelve a reaccionar con H_3O^+ para producir $H_2PO_4^-$), reduciendo ampliamente, por tanto, la concentración de PO_4^{3-} en la disolución y desplazando el equilibrio del producto de solubilidad (11.26) de la sal de fosfato hacia la derecha.

Hay un tipo diferente de acoplamiento de reacciones que es importante en biología. La hidrólisis del adenosín trifosfato (ATP) a adenosín difosfato (ADP) más fosfato inorgánico (P_i) tiene $\Delta G^\circ < 0$ y está termodinámicamente favoreci-

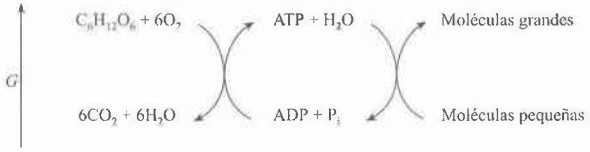


FIGURA 11.8
Acoplamiento bioquímico.

da. En los organismos vivos, esta hidrólisis está acoplada a procesos termodinámicamente desfavorables, como son la síntesis de grandes biomoléculas (por ejemplo, aminoácidos, proteínas, RNA y DNA) a partir de moléculas pequeñas, el transporte de especies químicas desde zonas de bajo a alto potencial químico (transporte activo; Sección 12.4) y las contracciones musculares para producir trabajo mecánico. La nueva síntesis de ATP a partir del ADP, termodinámicamente desfavorecida, es forzada a ocurrir al estar acoplada a la oxidación de la glucosa, para la cual $\Delta G^\circ < 0$. Véase la Figura 11.8.

Un ejemplo de un esquema de acoplamiento en bioquímica es la síntesis termodinámicamente desfavorable $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$, que puede producirse por acoplamiento con la hidrólisis del ATP de acuerdo con las reacciones catalizadas por enzimas:

$$\begin{aligned} B + ATP &\rightleftharpoons BP + ADP \\ BP + C &\rightleftharpoons D + P_i \end{aligned} \qquad (11.38)$$

donde la especie intermedia BP (B fosforilado) es común a las dos reacciones. La reacción global para la secuencia (11.38) es

$$B + C + ATP \rightleftharpoons D + ADP + P_i$$

que es la suma de $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$ y $ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + P_i$. En este esquema, $\bar{G}^\circ$ de $BP + H_2O$ es significativamente mayor que $\bar{G}^\circ$ de $B + P_i$, por lo que la constante de equilibrio de $BP + C \rightleftharpoons D + P_i$ es mucho mayor que la de la reacción desacoplada $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$. Véase la Figura 11.9. (Todas las especies en estas reacciones se encuentran en disolución acuosa.)

Ecuaciones de reaciones como $ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + P_i$ o las de (11.38) se llaman *ecuaciones de reacciones bioquímicas.* En una ecuación de reacción bioquímica, no se ajustan los átomos de hidrógeno ni las cargas y se mantienen los símbolos como ATP y P_i para la suma de todas las formas en las que existe el ATP y el fosfato inorgánico. Así, P_i incluye especies como PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ y $MgHPO_4$, que existen en equilibrio unos con otros; el ATP incluye especies tales como ATP^{4-}, $HATP^{3-}$, H_2ATP^{2-}, $MgATP^{2-}$, etc. Para discutir los detalles de los procesos bioquímicos se emplean *ecuaciones de reacciones bioquímicas,* como $ATP^{4-} + H_2O \rightleftharpoons ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$, en las que los átomos y cargas están ajustados. La relación entre las constantes de equilibrio para reacciones bioquímicas y las de reacciones químicas están tratadas en R. A. Alberty y A. Cornish-Bowden, *Trends Biochem. Sci.,* **18**, 288 (1993); R. N. Goldberg et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **22**, 515 (1993), y en R. A. Alberty, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1641 (1994).

> Hay que tener cuidado al aplicar la termodinámica a los organismos vivos. Los organismos y las células que los componen son sistemas abiertos (en vez de cerrados) y no se encuentran en equilibrio. Las velocidades de las reacciones químicas pueden ser más importantes que los valores de las constantes de equilibrio. Para

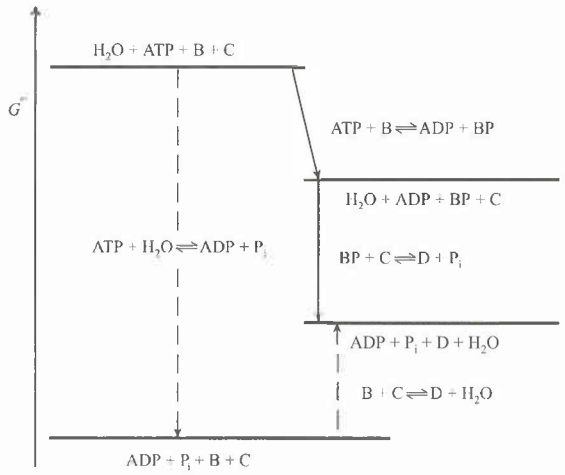


FIGURA 11.9
$G^{\circ\prime}$ para las especies que intervienen en las reacciones acopladas de (11.38).

análisis sobre estas cuestiones y otras relacionadas, véanse B. E. C. Banks, *Chem. Brit.*, **5**, 514 (1969); L. Pauling, ibíd., **6**, 468 (1970); D. Wilkie, ibíd., **6**, 472; A. F. Huxley, ibíd., **6**, 477; R. A. Ross y C. A. Vernon, ibíd., **6**, 541; B. E. C. Banks y C. A. Vernon, *J. Theor. Biol.* **29**, 301 (1970).

11.11

RESUMEN

La actividad a_i de la especie i en un sistema se define para satisfacer $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$. Sustituyendo esta expresión en la condición de equilibrio $\Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ = 0$, obtenemos $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$, que relaciona el cambio normal de la energía de Gibbs ΔG° con la constante de equilibrio $K^\circ \equiv \Pi_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$. Para reacciones en disolución se usa la escala de fracciones molares para el disolvente (A) y normalmente se emplea la escala de molalidades para cada soluto (i); $a_A = \gamma_{x,A} x_A$ y $a_i = \gamma_{m,i} m_i / m^\circ$, donde las γ son los coeficientes de actividad. En disoluciones diluidas es razonable aproximar a_A a 1 y $\gamma_{m,i}$ a 1 para no electrólitos. Para iones se puede usar la ecuación de Davies para estimar $\gamma_{m,i}$. La actividad de un sólido o líquido puro a una presión no muy alta puede aproximarse a 1. Se han tratado cálculos para la ionización de ácidos débiles y equilibrios de productos de solubilidad de sales. Para gases, $a_i = f_i / P^\circ = \phi_i x_i P / P^\circ$. La regla de Lewis-Randall $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$ o una ecuación de estado pueden ser utilizadas para estimar los coeficientes de fugacidad en mezclas gaseosas. La dependencia de K° respecto a la temperatura y a la presión vienen dadas por (11.32) y (11.33).

Varios tipos importantes de cálculos que han sido tratados en este capítulo son:

- Cálculo de constantes de equilibrio en sistemas no ideales partiendo de $\Delta_f G^\circ$, usando $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$.
- Cálculo de molalidades de equilibrio en equilibrios de electrólitos (por ejemplo, ionización de ácidos débiles, producto de solubilidad) usando la ecuación de Davies para estimar los coeficientes de actividad.

- Cálculos de equilibrios en gases no ideales.
- Cálculos de variaciones de K° con la temperatura y la presión.

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Denbigh, secs. 4.5 y 4.9, cap. 10; *McGlashan,* secs. 12.13, 12.14, 12.15, 18.10, 20.9-20.11; J. E. Ricci, *Hydrogen Ion Concentration,* Princeton, 1952; J. N. Butler y D. R. Cogley, *Ionic Equilibrium,* Wiley, 1998.

Constantes de equilibrio en agua (incluyendo constantes de ionización de ácidos y bases, productos de solubilidad, constantes de estabilidad de iones complejos y constantes de formación de pares iónicos): A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants,* vols. 1-6, Plenum, 1974-1989.

PROBLEMAS

Donde sea necesario, emplee la ecuación de Davies para estimar los coeficientes de actividad.

Sección 11.1

11.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) Las actividades son adimensionales. (*b*) La actividad del estado normal a_i° es igual a 1.

Sección 11.3

11.2. ¿Verdadero o falso? (*a*) El producto de las molalidades de H_3O^+ y OH^- en agua a 25 °C y 1 bar es siempre $1{,}0 \times 10^{-14}$ mol^2/kg^2. (*b*) Para el ácido débil HX(*ac*), $\gamma_+\gamma_- = \gamma_\pm$. (*c*) El grado de ionización del $HC_2H_3O_2(ac)$ no varía si se disuelve una cantidad de NaCl en la disolución. (*d*) En una disolución preparada al añadirse m moles de $HC_2H_3O_2$ sobre 1 kg de agua, la molalidad de H^+ no puede nunca exceder de m mol/kg.

11.3. En la expresión (11.15) para la constante de ionización K_a, $m(H_3O^+)$ incluye (*a*) únicamente los iones hidronio que provienen de la ionización del HX; (*b*) todos los iones hidronio de la disolución, sin importar su procedencia.

11.4. Para el ácido fórmico, HCOOH, $K_a = 1{,}80 \times 10^{-4}$ mol/kg en agua a 25 °C y 1 bar. (*a*) Para una disolución de 4,603 g de HCOOH en 500,0 g de H_2O a 25 °C y 1 bar, calcule la molalidad del H^+ tan exactamente como sea posible. (*b*) Repita el cálculo si se añaden 0,1000 moles de KCl a la disolución en (*a*). (*c*) Calcule la molalidad del H^+ en una disolución a 25 °C y 1 bar preparada al añadir 0,1000 moles de ácido fórmico y 0,2000 moles de formiato potásico a 500,0 g de agua.

11.5. (*a*) Escriba un programa para calcular $m(H^+)$ en una disolución de un ácido HX para el intervalo de concentraciones estequiométricas comprendido entre m_1 y m_2 en incrementos Δm. Las entradas son K_a°, m_1, m_2 y Δm. Use la ecuación de Davies para estimar $\gamma_\pm$. Suponga que los H^+ procedentes de la ionización del H_2O son despreciables. Verifique el programa ejecutándolo para $K_a^\circ = 0{,}01$ y compare los resultados con el valor de $m(H^+) = 0{,}00173$ mol/kg para $m = 0{,}00200$ mol/kg de la Figura 11.3. (*b*) Explique por qué el programa no dará resultados exactos a molalidades extremadamente bajas y altas.

11.6. Dados los valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ en kJ/mol obtenidos de las tablas NBS (Sec. 5.9): −27,83 para $H_2S(ac)$ sin ionizar, 12,08 para $HS^-(ac)$ y 85,8 para $S^{2-}(ac)$, calcule las constantes de ionización K_a° de los ácidos H_2S y HS^- en agua a 25 °C y 1 bar. Compare los resultados obtenidos con los valores experimentales (Prob. 11.14). Si las discrepancias le sorprenden, vuelva a leer la Sección 6.4.

11.7. Calcule la molalidad del H^+ en una disolución acuosa de HCN $1{,}00 \times 10^{-5}$ mol/kg a 25 °C y 1 bar, siendo $K_a = 6{,}2 \times 10^{-10}$ mol/kg para el HCN a 25 °C.

11.8. Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución acuosa de 0,20 mol/kg de NaCl a 25 °C.

11.9. El cuerpo humano se encuentra normalmente a una temperatura de 98,6 °F = 37,0 °C. (*a*) Use la expresión dada en el Problema 11.38 para calcular $m(H_3O^+)$ en agua pura a 37 °C. (*b*) Utilizando únicamente los datos del Apéndice, estime el valor de K_w° a 37 °C y compare el resultado con el valor obtenido en el apartado (*a*). Indique todas las aproximaciones realizadas.

11.10. Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución acuosa de $1{,}00 \times 10^{-8}$ mol/kg de HCl a 25 °C.

11.11. Una disolución de 0,200 mol/kg del ácido HX tiene $m(H_3O^+) = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol/kg. Calcule K_a para este ácido.

11.12. Estimar $a(H_2O)$ en una disolución acuosa de 0,50 mol/kg de NaCl; tome $\gamma(H_2O) = 1$.

11.13. Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución de 0,10 mol/kg de $NaC_2H_3O_2$ en agua a 25 °C, siendo $K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/kg para el $HC_2H_3O_2$ a 25 °C. (*Sugerencia*: El ion acetato es una base y reacciona con el agua de la siguiente forma: $C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$.) Demuestre que la cons-

tante de equilibrio para esta reacción es $K_b = K_w/K_a$. Desprecie el OH^- proveniente de la ionización del agua.

11.14. Para el H_2S, la constante de ionización en agua a 25 °C es $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/kg. Para el HS^- en agua a 25 °C, la constante de ionización es 1×10^{-17} mol/kg. [Los valores que se dan en la literatura para esta constante varían entre 10^{-12} y 10^{-19} mol/kg. El valor que damos aquí ha sido tomado de B. Meyer et al., *Inorg. Chem.*, **22**, 2345 (1983).] (*a*) Ignorando los coeficientes de actividad, calcule las molalidades del H_3O^+, HS^- y S^{2-} en una disolución acuosa de 0,100 mol/kg de H_2S a 25 °C, realizando aproximaciones razonables para simplificar el cálculo. (*b*) Igual que en (*a*), pero incluyendo los coeficientes de actividad en el cálculo. Para la ionización del HS^- use la forma (10.60) de la ecuación de Davies.

11.15. Dados los valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$/(kJ/mol): −454,8 para $Mg^{2+}(ac)$, −128,0 para $IO_3^-(ac)$ y −587,0 para el par iónico $MgIO_3^+(ac)$, calcule K° a 25 °C para $Mg^{2+}(ac) + IO_3^-(ac) \rightleftharpoons MgIO_3^+(ac)$.

11.16. Para el $CuSO_4$, la constante de equilibrio de la asociación de iones para dar pares iónicos $CuSO_4$ ha sido determinada por medidas de conductividad, obteniendo un valor de 230 kg/mol en disolución acuosa a 25 °C. Use la ecuación de Davies (10.71) para calcular la molalidad de Cu^{2+}, $\gamma_\pm$ y $\gamma_\pm^1$ [Ec. (10.77)] en una disolución acuosa de 0,0500 mol/kg de $CuSO_4$ a 25 °C. (*Sugerencia*: Primero estime $\gamma_\pm$ despreciando la asociación iónica; luego use este valor de $\gamma_\pm$ estimado para calcular una molalidad aproximada de Cu^{2+}; entonces calcule una I_m y $\gamma_\pm$ mejoradas, recalculando luego la molalidad de Cu^{2+}. Repita el proceso todas las veces que sea necesario hasta obtener la convergencia.)

11.17. Escriba un programa que calcule la molalidad de los pares iónicos $MX^{z_+ + z_-}(ac)$ en una disolución de electrólito fuerte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ a una molalidad estequiométrica dada de electrólito, empleando como valor de entrada un valor de la constante de equilibrio de formación de pares iónicos. Use la ecuación de Davies para obtener γ_+ y γ_- [léase la frase que sigue a (10.71)]. Vea el Problema 11.16 para más ayuda. Compruebe el programa con unos cuantos valores en la Figura 10.10.

11.18. Diseñe una hoja de cálculo y utilice un programa de cálculo para resolver el ejemplo del HOI (Ejemplo 11.3 en la Sección 11.3). Asuma los coeficientes de actividad iguales a 1 sin tener en cuenta más aproximaciones. Evite las manipulaciones algebraicas. Cumpla las expresiones de la constante de equilibrio, la condición de electroneutralidad y la conservación de la materia para el grupo IO.

11.19. Cuando se dan dos o más equilibrios iónicos simultáneamente, se puede emplear el siguiente procedimiento sistemático. **1.** Escribir la expresión de la constante de equilibrio para cada reacción. **2.** Escribir la condición de neutralidad eléctrica de la disolución. **3.** Escribir las relaciones que expresan la conservación de la materia para las sustancias que se añaden a la disolución. **4.** Resolver el conjunto de ecuaciones simultáneas obtenido, haciendo aproximaciones razonables donde sea posible. Para una disolución acuosa diluida de un ácido débil HX con molalidad estequiométrica *m*: (*a*) lleve a cabo los pasos 1 y 2, suponiendo que $a(H_2O) = 1$ y $\gamma = 1$ para cada ion (no desprecie la ionización del agua): (*b*) lleve a cabo el paso 3 para el grupo de átomos X (que incluye las especies HX y X^-); (*c*) manipule el conjunto de las cuatro ecuaciones simultáneas con cuatro incógnitas que se obtienen hasta eliminar todas las molalidades menos $m(H_3O^+)$ para llegar a

$$y^3 + K_a y^2 - (K_w + mK_a)y - K_a K_w = 0$$

donde $y \equiv m(H_3O^+)$. Esta es una ecuación cúbica que puede resolverse para obtener $m(H_3O^+)$.

11.20. Resuelva el ejemplo del HOI (Ejemplo 11.3 en la Sección 11.3) mediante la utilización de un programa con una hoja de cálculo para resolver la ecuación cúbica que aparece en el Problema 11.19.

11.21. Sean $K_{c,a}$ y $K_{m,a}$ las constantes de equilibrio de la ionización de un ácido HX en la escala de concentraciones y en la escala de molalidades, respectivamente. (*a*) Use la relación $\gamma_{c,i}c_i = \rho_A\gamma_{m,i}m_i$ (demostrada en el Problema 10.15) para mostrar que $K_{c,a}/K_{m,a} = \rho_A$. Dado que $\rho_A = 0{,}997$ kg/dm^3 para el agua a 25 °C, $K^\circ_{c,a}$ y $K^\circ_{m,a}$ tienen esencialmente el mismo valor numérico para disoluciones acuosas. (*b*) Demuestre que en una disolución diluida, $c_i/m_i \approx \rho_A$. Por tanto, la molalidad en mol/kg y la concentración en mol/dm^3 son numéricamente casi iguales para cada soluto en disoluciones acuosas diluidas. (*c*) Demuestre que $\gamma_{c,i} \approx \gamma_{m,i}$ en disoluciones acuosas diluidas.

11.22. La teoría de Fuoss de la formación de pares iónicos da la siguiente expresión (*en unidades del SI*) para la constante de equilibrio en la escala de concentraciones para la reacción de asociación $M^{z_+} + X^{z_-} \rightleftharpoons MX^{z_+ + z_-}$ en disolución:

$$K_c = \tfrac{4}{3}\pi a^3 N_A \exp b \qquad (11.39)$$

donde N_A es el número de Avogadro, *a* es el diámetro iónico medio (al igual que en la teoría de Debye-Hückel) y *b* viene definido por

$$b \equiv z_+|z_-|e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{r,A}akT \qquad (11.40)$$

donde los símbolos en (11.40) se definen igual que en (10.62). [Para la deducción de la Ecuación (11.39), véase R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958).] Para el valor $a = 4{,}5$ Å, use la ecuación de Fuoss para calcular la constante de equilibrio de asociación iónica K_c en disoluciones acuosas a 25 °C para: (*a*) electrólitos 1:1; (*b*) electrólitos 2:1; (*c*) electrólitos 2:2; (*d*) electrólitos 3:2. (*Sugerencia*: Debe tener cuidado con las unidades de *a*. Nótese que las unidades tradicionales de K_c son dm^3/mol.) Medidas de con-

ductividad muestran que en disoluciones acuosas a 25 °C, la constante de equilibrio de asociación iónica es normalmente del orden de 0,3 dm^3/mol para electrólitos 1:1, 5 dm^3/mol para electrólitos 2:1, 200 dm^3/mol para electrólitos 2:2 y 4000 dm^3/mol para electrólitos 3:2. ¿Cómo reproduce la ecuación de Fuoss estos valores experimentales?

Sección 11.4

11.23. Calcule la actividad a 25 °C del NaCl(*s*) a 1, 10, 100 y 1000 bar. La densidad del NaCl a 25 °C y 1 bar es 2,16 g/cm^3.

11.24. Para el $AgBrO_3$ en agua a 25 °C y 1 bar, $K_{ps} = 5{,}38 \times \times 10^{-5}$ mol/kg. Calcule la solubilidad del $AgBrO_3$ en agua a 25 °C. Desprecie la formación de pares iónicos.

11.25. Para el CaF_2 a 25 °C y 1 bar en agua, $K_{ps} = 3{,}2 \times \times 10^{-11}$. Calcule la solubilidad del CaF_2 en agua a 25 °C y 1 bar. En esta disolución diluida se puede despreciar la formación de pares iónicos.

11.26. Calcule K_{ps} del BaF_2 en agua a 25 °C y 1 bar, dados los siguientes valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$/(kJ/mol): −560,77 para el $Ba^{2+}(ac)$, −278,79 para $F^-(ac)$, −1156,8 para $BaF_2(s)$.

11.27. (*a*) Use los datos de $\Delta_f G^\circ$ del Apéndice para calcular K_{ps} del KCl en agua a 25 °C. (*b*) Una disolución saturada de KCl en agua a 25 °C tiene una molalidad de 4,82 mol/kg. Calcule $\gamma_\pm$ del KCl en una disolución acuosa saturada a 25 °C.

11.28. La constante de equilibrio de formación de pares iónicos para el $CaSO_4$ en agua a 25 °C es 190 kg/mol. La solubilidad del $CaSO_4$ en agua a 25 °C es 2,08 g por kilogramo de agua. Calcule K_{ps} para el $CaSO_4$ en agua a 25 °C. (*Sugerencia*: Obtenga una estimación inicial de la molalidad del par iónico y las molalidades de los iones ignorando los coeficientes de actividad. Estime I_m y úselo para estimar $\gamma_\pm$. Calcule entonces las molalidades iónicas. Obtenga así un valor mejorado de $\gamma_\pm$ y calcule luego las molalidades iónicas. Repita los cálculos hasta que se obtenga la convergencia. Luego calcule K_{ps}.)

11.29. Use los datos del Apéndice para calcular la presión del equilibrio de CO_2 sobre $CaCO_3$(calcita) a 25 °C.

11.30. La constante de equilibrio de la reacción $Fe_3O_4(s) + + CO(g) \rightleftharpoons 3FeO(s) + CO_2(g)$ es 1,15 a 600 °C. Calcule la composición de equilibrio de una mezcla de 2,00 moles de Fe_3O_4, 3,00 moles de CO, 4,00 moles de FeO y 5,00 moles de CO_2 a 600 °C. Suponga que la presión es lo suficientemente baja como para que los gases se comporten idealmente.

11.31. (*a*) Si se añaden 5,0 g de $CaCO_3(s)$ a un recipiente de 4000 cm^3 a 1073 K, calcule las cantidades finales de $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ presentes. Use la K° del Problema 11.37. (*b*) Igual que en (*a*), siendo la cantidad inicial de $CaCO_3$ de 0,50 g.

11.32. La reacción $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ tiene $K^\circ = 0{,}244$ a 800 °C. A 800 °C, un recipiente de 4,00 L contiene sólo $CO_2(g)$ a una presión P. Si se añaden 0,500 g de $CaO(s)$ al recipiente, encuentre las cantidades en equilibrio de $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ si la presión inicial de CO_2, P, es (*a*) 125 torr; (*b*) 235 torr; (*c*) 825 torr.

Sección 11.5

11.33. Use los datos del Apéndice para calcular K°_{298} para la reacción de gases no ideales $2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$.

11.34. Los coeficientes de fugacidad estimados a 450 °C y 300 bar empleando los gráficos de la ley de estados correspondientes son $\phi_{N_2} = 1{,}14$, $\phi_{H_2} = 1{,}09$ y $\phi_{NH_3} = 0{,}91$. La constante de equilibrio para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ a 450 °C es $K^\circ = 4{,}6 \times 10^{-5}$. Usando la regla de Lewis-Randall para estimar los coeficientes de fugacidad de la mezcla, calcule la composición de equilibrio de un sistema que inicialmente contiene 1,00 moles de N_2 y 3,00 moles de H_2 y que se encuentra a 450 °C y 300 bar. (*Sugerencia*: La ecuación de cuarto grado que se obtiene puede reducirse a una ecuación de segundo grado tomando la raíz cuadrada en ambos miembros.)

11.35. Las temperaturas críticas para el NH_3, N_2 y H_2 son 405,6, 126,2 y 33,3 K, respectivamente, y las presiones críticas son 111,3, 33,5 y 12,8 atm, respectivamente. Para el NH_3, $\Delta_f G^\circ_{700}$ es 6,49 kcal/mol. Use la regla de Lewis-Randall y los gráficos de la ley de los estados correspondientes para los coeficientes de fugacidad (Sec. 10.11) para calcular la composición de equilibrio a 700 K de un sistema que inicialmente consta de 1,00 moles de NH_3 si la presión del sistema se mantiene fija a 500 atm. *Nota*: Para el H_2 se usa $T/(T_c + 8\text{ K})$ y $P/(P_c + 8\text{ atm})$ en lugar de las expresiones usuales de la presión y temperatura reducidas, con objeto de mejorar el ajuste de los coeficientes de fugacidad observados en los gráficos de la ley de los estados correspondientes. (*Sugerencia*: La ecuación de cuarto grado que se obtiene puede reducirse a una ecuación de segundo grado tomando la raíz cuadrada en ambos miembros.)

Sección 11.6

11.36. Utilizando la aproximación $\log_{10} \gamma_i = 0{,}1 I_m/m^\circ$ para solutos sin carga en disoluciones acuosas a 25 °C, rehaga los Ejemplos 11.1 y 11.2 de la Sección 11.3, partiendo de las disoluciones ya determinadas.

Sección 11.7

11.37. Las presiones de CO_2 medidas sobre mezclas de $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$ a distintas temperaturas son:

P/torr	23,0	70	183	381	716
T/K	974	1021	1073	1125	1167

(*a*) Calcule, a 800 °C (1073 K), ΔG°, ΔH° y ΔS° para $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. No emplee los datos del Apéndice. (*b*) Estime la presión del CO_2 sobre una mezcla de $CaCO_3$-CaO a 1000 °C.

11.38. La constante de ionización del agua en la escala de molalidades puede representarse mediante la siguiente función de la temperatura:

$$\log K_w^\circ = 948{,}8760 - 24746{,}26\ (\mathrm{K}/T) - 405{,}8639 \log (T/\mathrm{K}) + \\ + 0{,}48796(T/\mathrm{K}) - 0{,}0002371(T/\mathrm{K})^2$$

[Véase H. L. Clever, *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968) para un resumen sobre el trabajo experimental sobre K_w.] Calcule ΔG°, ΔH° y ΔS° para la ionización del agua a 25 °C. No emplee los datos del Apéndice.

11.39. Use los valores estimados de $\overline{V}_i^\infty$ a 25 °C de −5,4 y 1,4 cm^3/mol para el $H^+(ac)$ y para el $OH^-(ac)$, respectivamente, junto con la densidad del agua, 0,997 g/cm^3 para estimar K_w° de la reacción $H_2O \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$ a 25 °C y 200 bar. Considere al H_2O como una especie en disolución, de tal forma que contribuya a $\Delta V_{\text{dis}}^\circ$. Señale todas las aproximaciones realizadas, y compare con el valor experimental de $1{,}18 \times 10^{-14}$.

11.40. El cociente de las constantes de ionización para el ácido acético en agua, a 25 °C, $K_a^\circ(400\ \text{bar})/K_a^\circ(1\ \text{bar})$ es 1,191 [D. A. Lown et al., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968)]. (*a*) Calcule ΔV° para la ionización del CH_3COOH. Señale todas las aproximaciones realizadas. (*b*) Estime la presión necesaria para doblar K_a°.

11.41. (*a*) Use la Ecuación (11.32) para demostrar que

$$\left(\frac{\partial\ \ln\ K_m^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\nu_A H_{m,A}^* + \sum_{i\neq A} \nu_i \overline{H}_i^\infty}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\prime\circ}}{RT^2}$$

donde A es el disolvente. (*b*) Demuestre que $K_c/K_m = \rho_A^b$, donde $b \equiv \Sigma_{i\neq A} \nu_i$ (use un resultado obtenido en el Problema 10.15). (*c*) Use los resultados de (*a*) y (*b*) para demostrar que

$$\left(\frac{\partial\ \ln\ K_c^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\infty}{RT^2} - \alpha_A \sum_{i\neq A} \nu_i$$

(*d*) Use (11.32) y el resultado de (*c*) para demostrar que $\overline{H}_{c,i}^\circ = \overline{H}_i^\infty - RT^2\alpha_A$ para $i \neq$ A.

11.42. ¿Para cuál de las siguientes reacciones la constante de equilibrio es una función de la presión? (*a*) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$; (*b*) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$; (*c*) $NH_3(ac) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$.

Sección 11.9

11.43. Demuestre que $\Delta G^{\circ\prime} = \Delta G^\circ - 16{,}118\nu(H^+)RT$, donde $\Delta G^{\circ\prime}$ se define por (11.37).

11.44. Para el NH_3, $\Delta_f G_{500}^\circ$ es 4,83 kJ/mol. Obtenga $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ en una mezcla de 4,00 moles de H_2, 2,00 moles de N_2 y 1,00 moles de NH_3 mantenida a 500 K y 3,00 bar. Suponga que los gases son ideales. ¿Hacia qué lado procederá espontáneamente esta reacción, a la derecha o a la izquierda?

General

11.45. Vimos en la Sección 6.6 que la adición de un reactivo a un equilibrio en fase gaseosa a T y P constantes puede desplazar el equilibrio de forma que se produzca una mayor cantidad de la especie añadida. Para una reacción en disolución líquida *diluida*, ¿podría desplazarse el equilibrio al añadir un *soluto* de forma que se produzca una mayor cantidad de ese soluto? (Suponga que los coeficientes de actividad se pueden aproximar a 1 y use los resultados del Problema 6.48.)

11.46. (*a*) Compruebe que ΔG° para el proceso $i(dis) \rightarrow i(g)$ cumple $\Delta G^\circ = -RT \ln (K_i/P^\circ)$, donde K_i es la constante de la ley de Henry para la sustancia i en el disolvente. Así, K_i/P°, que es igual a $(P_i/P^\circ)/x_i^l$ para una disolución diluida ideal [Ec. (9.63)], puede interpretarse como la constante de equilibrio para $i(dis) \rightarrow i(g)$. (*b*) Dados los siguientes datos de $\Delta_f G_{298}^\circ$/(kJ/mol) de las tablas NBS, calcular $K_{i,m}$ para el O_2 en agua y para el CH_4 en agua a 25 °C y 1 bar: 16,4 para el $O_2(ac)$, −50,72 para el $CH_4(g)$, −34,33 para el $CH_4(ac)$. Debido a que para solutos en disolución acuosa se emplea el estado normal en la escala de molalidades, la constante de la ley de Henry que se calcula es $K_{i,m}$, donde $P_i = K_{i,m}m_i$ (Sec. 9.8).

11.47. ¿Verdadero o falso? (*a*) La adición de un gas químicamente inerte (por ejemplo He) a T y P constantes a una mezcla gaseosa en equilibrio de reacción nunca desplazará el equilibrio. (*b*) Para una mezcla de reacción en un sistema cerrado a T y P constantes, el signo de $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ determina la dirección a la que evoluciona la reacción; si $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} < 0$, la reacción evoluciona en la dirección directa, mientras que si $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} > 0$, la reacción evoluciona en la dirección inversa. (*c*) Un ácido débil se encuentra totalmente disociado en el límite de dilución infinita en una disolución acuosa. (*d*) Si ΔG° para una reacción es positiva, ninguna reacción ocurrirá cuando los reactivos se mezclen a T y P constantes. (*e*) El estado normal de una especie se toma siempre como la sustancia pura. (*f*) ΔG° se refiere siempre a una transición desde reactivos *puros* en su estado normal a productos *puros* en su estado normal. (*g*) $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$.

CAPÍTULO

12

EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

El equilibrio de fases en sistemas con un solo componente se ha tratado ya en el Capítulo 7. Vamos a considerar ahora el equilibrio de fases en sistemas con varios componentes, que tiene importantes aplicaciones en química, ingeniería química, ciencia de los materiales y geología.

12.1 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Empezaremos por un grupo de propiedades interrelacionadas de las disoluciones, denominadas **propiedades coligativas** (del latín *colligatus,* que significa «unidos»). Cuando se añade un soluto a un disolvente puro A, la fracción molar de A disminuye. La relación $(\partial\mu_A/\partial x_A)_{T,P,\mu_{i\neq A}} > 0$ [Ec. (4.90)] muestra que una disminución de $x_A (dx_A < 0)$ debe traer consigo una disminución del potencial químico de A ($d\mu_A < 0$). Por tanto, la adición de un soluto a T y P constantes reduce el potencial químico del disolvente, μ_A, por debajo de μ_A^*. Esta variación del potencial químico del disolvente modifica la presión de vapor, el punto de ebullición normal y el punto de congelación normal, y da lugar al fenómeno de la presión osmótica. Estas cuatro propiedades son las propiedades coligativas. Cada una está relacionada con un tipo de equilibrio entre fases.

El potencial químico μ_A es una medida de la tendencia de A a escapar de la disolución, por lo que una disminución de μ_A hace que la presión parcial de vapor P_A de la disolución sea menor que la presión de vapor P_A^* de A puro. En la próxima sección se analiza este descenso de la presión de vapor.

12.2 DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR

Consideremos la disolución de un soluto no volátil en un disolvente. Con el término «no volátil» queremos decir que la contribución del soluto a la presión de

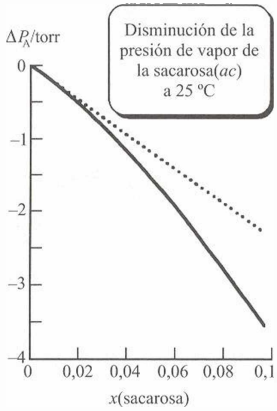


FIGURA 12.1
Disminución de la presión de vapor ΔP frente a la fracción molar de sacarosa de disoluciones acuosas de sacarosa a 25 °C (curva continua). La línea discontinua representa el comportamiento de una disolución diluida ideal.

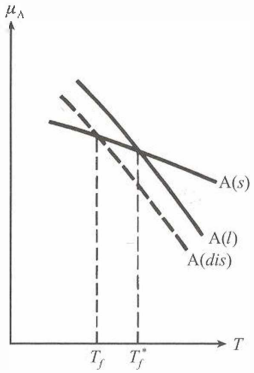


FIGURA 12.2
Potencial químico de la sustancia A en función de la temperatura T a P constante para el sólido puro A, el líquido puro A y A en disolución (curva discontinua). La reducción de μ_A ocasionada por la adición de un soluto a A(l) disminuye el punto de congelación desde T_f^* hasta T_f.

vapor de la disolución es despreciable. Esta condición se cumple para casi todos los solutos sólidos, pero no para los solutos líquidos o gaseosos. La presión de vapor de la disolución P es por lo tanto debida únicamente a la presencia del disolvente A. Para simplificar, supondremos que las presiones son lo suficientemente bajas como para considerar que todos los gases son ideales. Cuando esto no sea así, será necesario sustituir las presiones por fugacidades.

A partir de la Ecuación (10.16) para las disoluciones de no electrólitos y de la Ecuación (10.56) para las disoluciones de electrólitos, la presión de vapor de la disolución es

$$P = P_A = \gamma_A x_A P_A^* \qquad \text{soluto no volátil} \tag{12.1}$$

donde se emplea la escala de fracciones molares para definir el coeficiente de actividad del disolvente γ_A. El cambio de la presión de vapor con respecto al disolvente puro A, ΔP, es $\Delta P = P - P_A^*$. Utilizando (12.1) se obtiene

$$\Delta P = (\gamma_A x_A - 1)P_A^* \qquad \text{soluto no volátil} \tag{12.2}$$

Como se indicó en la Sección 10.3, la medida de presiones de vapor en la disolución permite la determinación de γ_A. Utilizando seguidamente la ecuación de Gibbs-Duhem se obtiene γ del soluto.

Si la disolución es muy diluida, entonces $\gamma_A \approx 1$ y

$$\Delta P = (x_A - 1)P_A^* \qquad \text{disolución diluida ideal, soluto no volátil} \tag{12.3}$$

Para un único soluto que no se disocia, $1 - x_A$ es igual a la fracción del soluto x_B y $\Delta P = -x_B P_A^*$; en estas condiciones, ΔP es independiente de la naturaleza de B y sólo depende de su fracción molar en la disolución. En la Figura 12.1 se representa gráficamente ΔP frente a x_B, para una disolución acuosa de sacarosa a 25 °C. La línea discontinua muestra el comportamiento de una disolución diluida ideal.

12.3

DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN Y AUMENTO DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

El punto de ebullición normal (Cap. 7) de un líquido puro o una disolución es la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a 1 atm. Un soluto no volátil reduce la presión de vapor (Sec. 12.2). Por tanto, es necesario alcanzar una temperatura mayor para que la presión de vapor de la disolución llegue a 1 atm y el punto de ebullición normal de la disolución aumente por encima del punto de ebullición del disolvente puro.

La adición de un soluto A normalmente disminuye el punto de congelación. En la Figura 12.2 se representa μ_A frente a la temperatura para A puro en estado sólido, A puro en estado líquido y A en disolución (*dis*), a una presión fija de 1 atm. En el punto de congelación normal T_f^* de A puro, las fases A(s) y A(l) se encuentran en equilibrio y sus potenciales químicos son iguales: $\mu^*_{A(s)} = \mu^*_{A(l)}$. Por debajo de T_f^*, el sólido puro A es más estable que el líquido puro A, y $\mu_{A(s)} < \mu^*_{A(l)}$, ya que la fase pura más estable es aquella con el valor más bajo de μ (Sec. 7.2). Por encima de T_f^*, A(l) es más estable que A(s) y $\mu^*_{A(l)} < \mu^*_{A(s)}$. La adición de un soluto a

A(l) a T y P constantes siempre reduce μ_A (Sec. 12.1), por lo que $\mu_{A(dis)} < \mu^*_{A(l)}$ a cualquier T, tal como se muestra en la figura. Esto hace que la intersección entre las curvas de A(dis) y A(s) aparezca a una T menor que la intersección de las curvas A(l) y A(s). El punto de congelación T_f de la disolución (que aparece cuando $\mu_{A(dis)} = \mu^*_{A(s)}$, dado que se congela únicamente A puro) es, por lo tanto, menor que el punto de congelación T_f^* de A(l) puro. La disminución de μ_A estabiliza la disolución y hace menor la tendencia de A a congelarse, separándose de la disolución.

A continuación, vamos a calcular el descenso del punto de congelación en un disolvente A debido a un soluto B. Supondremos que únicamente la sustancia A pura se congela en la disolución cuando ésta se enfría hasta su punto de congelación (Fig. 12.3). Esta es la situación más frecuente, véase la Sección 12.8 para otras situaciones. La condición de equilibrio en el punto de congelación normal (esto es, 1 atm) es aquella en la que los potenciales químicos del sólido A puro y de la disolución deben ser iguales. En la disolución μ_A es igual a $\mu_{A(dis)} = \mu^\circ_{A(l)} + RT \ln a_A = \mu^*_{A(l)} + RT \ln a_A$ [Ecs. (10.4) y (10.9)], siendo $\mu^*_{A(l)}$ el potencial químico del líquido A puro y a_A la actividad de A en la disolución. Igualando $\mu^*_{A(s)}$ y $\mu^*_{A(dis)}$ en el punto de congelación normal de la disolución T_f, resulta

$$\mu^*_{A(s)}(T_f, P) = \mu_{A(dis)}(T_f, P)$$
$$\mu^*_{A(s)}(T_f, P) = \mu^*_{A(l)}(T_f, P) + RT_f \ln a_A$$

donde P es 1 atm. El potencial químico μ^* de una sustancia pura es igual a la energía de Gibbs molar G^*_m [Ec. (4.86)], así

$$\ln a_A = \frac{G^*_{m,A(s)}(T_f) - G^*_{m,A(l)}(T_f)}{RT_f} = -\frac{\Delta_{fus}G_{m,A}(T_f)}{RT_f} \tag{12.4}$$

donde $\Delta_{fus}G_{m,A} \equiv G^*_{m,A(l)} - G^*_{m,A(s)}$ es ΔG_m para la fusión de A. Como P es constante e igual a 1 atm, se ha omitido la dependencia de G^*_m con la presión.

El punto de congelación T_f de la disolución es función de la actividad a_A de A en la disolución. Por otra parte, podemos considerar que T_f es una variable independiente y tomar a_A como función de T_f. Diferenciamos ahora (12.4) con respecto a T_f a P constante. En el Capítulo 6 diferenciamos $\ln K^\circ_P = -\Delta G^\circ/RT$ [Ec. (6.14)] con respecto a T para obtener $(d/dT)(\ln K^\circ_P) = (d/dT)(-\Delta G^\circ/RT) = \Delta H^\circ/RT^2$ [Ec. (6.36)] para una reacción química. Podemos considerar el proceso de fusión A(s) → A(l) a presión P° y temperatura T_f como una reacción cuyos reactivos son A(s) como reactivo y A(l) como producto. Por eso la misma derivación que da $d(-\Delta G^\circ/RT)/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ se puede aplicar al proceso de fusión para dar

$$\frac{d}{dT_f}\left(\frac{-\Delta_{fus}G_{m,A}(T_f)}{RT_f}\right) = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2}$$

Tomando $(\partial/\partial T_f)$ de (12.4), obtenemos entonces

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_f}\right)_P = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2} \tag{12.5}$$

$$d \ln a_A = (\Delta_{fus}H_{m,A}/RT_f^2)\, dT_f \quad \text{constante } P \tag{12.6}$$

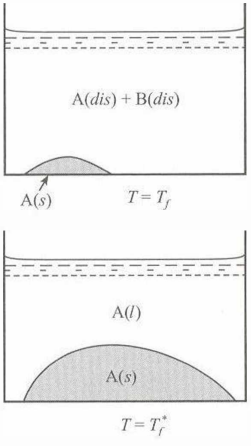


FIGURA 12.3
La figura superior muestra el equilibrio entre el sólido A y la disolución A + B a la temperatura de congelación T_f de la disolución. La figura inferior muestra el equilibrio entre el sólido A y el líquido puro A en el punto de congelación T_f^* de A puro.

donde $\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f)$ es la entalpía molar de fusión de la sustancia A pura a T_f y 1 atm. [Puesto que la actividad del sólido puro A a 1 atm es 1 (Sec. 11.4), a_A se puede contemplar como la constante de equilibrio $K°$ de la Ecuación (11.6) para $A(s) \rightleftharpoons A(dis)$ y (12.5) es la ecuación de Van't Hoff (11.32) para $A(s) \rightleftharpoons A(dis)$; el estado estándar de A(*dis*) es el líquido puro A, así que $\Delta_{fus}H_{m,A}$ es $\Delta H°$ para $A(s) \rightleftharpoons A(dis)$.]

La integración de (12.6) desde el estado 1 al 2 da

$$\ln \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \int_1^2 \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2}\, dT_f$$

Sea el estado 1 la sustancia pura A. En este caso, $T_{f,1} = T_f^*$, el punto de congelación de A puro, y $a_{A,1} = 1$, ya que μ_A (que es igual a $\mu_A^* + RT \ln a_A$) pasa a ser igual a μ_A^* cuando $a_A = 1$. Sea 2 un estado genérico con actividad $a_{A,2} = a_A$ y $T_{f,2} = T_f$. Utilizando $a_A = \gamma_A x_A$ [Ec. (10.5)], donde x_A y γ_A son la fracción molar del disolvente y su coeficiente de actividad, en la escala de fracciones molares, en una disolución cuyo punto de congelación es T_f, se llega a

$$\ln \gamma_A x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T)}{RT^2}\, dT \qquad \text{constante } P \tag{12.7}$$

donde se ha cambiado la variable de integración (Sec. 1.8) de T_f a T.

Si existe en la disolución un único soluto B y si B no se encuentra asociado ni disociado, entonces $x_A = 1 - x_B$ y

$$\ln \gamma_A x_A = \ln \gamma_A + \ln x_A = \ln \gamma_A + \ln (1 - x_B) \tag{12.8}$$

El desarrollo en serie de Taylor para $\ln x$ [Ec. (8.36)] es $\ln x = (x - 1) - (x - 1)^2/2 + \cdots$. Para $x = 1 - x_B$, este desarrollo de Taylor queda:

$$\ln (1 - x_B) = -x_B - x_B^2/2 - \cdots$$

Las teorías mecánico-estadísticas de las disoluciones y los datos experimentales demuestran que se puede desarrollar $\ln \gamma_A$, en serie, de la siguiente forma (*Kirkwood y Oppenheim,* págs. 176-177):

$$\ln \gamma_A = B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 + \cdots \qquad \text{disolución de no electrólito} \tag{12.9}$$

donde los coeficientes B_2, B_3, ... son funciones de T y P. Sustituyendo estas dos series en (12.8) se obtiene

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B + (B_2 - \tfrac{1}{2})x_B^2 + \cdots \tag{12.10}$$

Vamos a particularizar ahora para el caso de disoluciones diluidas ideales. En este caso, x_B es muy pequeño, y los términos en x_B^2 y potencias de orden superior en (12.10) son despreciables frente al término $-x_B$. (Si $x_B = 10^{-2}$, entonces $x_B^2 = 10^{-4}$. Por tanto,

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B \qquad \text{disolución diluida ideal} \tag{12.11}$$

Para una disolución muy diluida, la variación $T_f - T_f^*$ del punto de congelación será muy pequeña y T apenas varía en la integración de (12.7). Por tanto, la magni-

tud $\Delta_{fus}H_{m,A}(T)$ sólo variará muy ligeramente, y en una buena aproximación, es posible considerarla una constante igual a $\Delta_{fus}H_{m,A}$ a T_f^*. Sustituyendo (12.11) en (12.7), sacando $\Delta_{fus}H_{m,A}/R$ fuera de la integral y empleando $\int (1/T^2)\,dT = -1/T$, llegamos a la expresión

$$-x_B = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}(T_f^*)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}}{R}\left(\frac{T_f - T_f^*}{T_f^* T_f}\right) \qquad (12.12)$$

La magnitud $T_f - T_f^*$ es el **descenso del punto de congelación** ΔT_f:

$$\Delta T_f \equiv T_f - T_f^* \qquad (12.13)$$

Como T_f es próximo a T_f^*, se puede sustituir $T_f^* T_f$ en (12.12) por $(T_f^*)^2$ sin cometer apenas error en las disoluciones diluidas ideales (Prob. 12.8). La Ecuación (12.12) pasa a ser

$$\Delta T_f = -x_B R(T_f^*)^2/\Delta_{fus}H_{m,A} \qquad (12.14)$$

Se puede aproximar $x_B = n_B/(n_A + n_B) \approx n_B/n_A$, ya que $n_B \ll n_A$. La molalidad del soluto es igual a $m_B = n_B/n_A M_A$, donde M_A es la masa molecular del disolvente. Luego para disoluciones muy diluidas tenemos $x_B = M_A m_B$, y la expresión (12.14) se transforma en

$$\Delta T_f = -\frac{M_A R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_{m,A}} m_B$$

$$\Delta T_f = -k_f m_B \quad \text{disolución diluida ideal, congela A puro} \qquad \textbf{(12.15)*}$$

donde la **constante del descenso del punto de congelación molal** k_f se define como

$$k_f \equiv M_A R(T_f^*)^2/\Delta_{fus}H_{m,A} \qquad (12.16)$$

Nótese de la deducción de (12.15) que su validez no requiere que el soluto sea no volátil.

Para el agua, $\Delta_{fus}H_m$ en 0 °C es 6007 J/mol y

$$k_f = \frac{(18{,}015 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})(8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(273{,}15\ \text{K})^2}{6007\ \text{J mol}^{-1}} = 1{,}860\ \text{K kg/mol}$$

Otros valores de k_f en K kg/mol son: benceno, 5,1; ácido acético, 3,8; alcanfor, 40.

La Ecuación (12.7) permite determinar el coeficiente de actividad del disolvente γ_A a partir de medidas del descenso del punto de congelación. Para obtener resultados precisos, se debe considerar la dependencia de $\Delta_{fus}H_{m,A}$ con la temperatura (*Lewis y Randall,* cap. 26), a no ser que ΔT_f sea muy pequeño.

Otra aplicación de las medidas del descenso del punto de congelación es el cálculo de pesos moleculares de no electrólitos. Para determinar el peso molecular de B, se mide ΔT_f de una disolución diluida de B en un disolvente A y se calcula la molalidad de B, m_B, a partir de (12.15). Utilizando $m_B = n_B/w_A$ [Ec. (9.3)], donde w_A es la masa de disolvente, se obtiene n_B, el número de moles

de B en la disolución. A continuación se calcula la masa molecular M_B, a partir de $M_B = w_B/n_B$ [Ec. (1.4)], siendo w_B la masa de B presente en la disolución, dato que se conoce. Como (12.15) se cumple únicamente en una disolución diluida ideal, la determinación precisa del peso molecular requiere que se calcule ΔT_f para unas cuantas molalidades; luego se representan gráficamente los valores calculados de M_B frente a m_B y se hace la extrapolación a $m_B = 0$. Algunas aplicaciones prácticas del descenso del punto de congelación son el uso de sal para deshelar la nieve y el hielo y la adición de anticongelante ($HOCH_2CH_2OH$, etilenglicol) al agua del radiador del coche.

Algunos organismos que viven en ambientes con temperaturas por debajo de 0 °C usan el descenso del punto de congelación para prevenir sus fluidos de la congelación. Los solutos que descienden el punto de congelación sintetizados por los organismos en respuesta al frío comprenden el glicerol [$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$], etilenglicol y varios azúcares. Por ejemplo, la concentración de glicerol en las larvas de polillas en las agallas de muchas hierbas es casi cero en los meses de verano, pero se incrementa hasta un 19 % en peso en los meses de invierno. Un estrategia alternativa usada por muchos insectos, peces y mamíferos es tener proteínas anticongelantes en sus fluidos en un estado metaestable de líquido subenfriado (Sec. 7.4) de 1 a 10 K por debajo del punto de congelación. El mecanismo de acción de las proteínas anticongelantes está aún bajo debate. (Véase *Debenedetti*, sec. 1.2.1.)

EJEMPLO 12.1

Peso molecular a partir del descenso del punto de congelación

La constante molal de descenso del punto de congelación del benceno es 5,07 K kg/mol. Una disolución de azufre monoclínico en benceno al 0,450 % congela a 0,088 K por debajo del punto de congelación del benceno puro. Halle la fórmula molecular del azufre en benceno.

La disolución está muy diluida, por lo que supondremos que es diluida ideal. Vamos a considerar 100,000 g de disolución, que contiene 0,450 g de azufre y 99,550 g de benceno. A partir de $\Delta T_f = -k_f m_B$, la molalidad del azufre es

$$m_B = -\frac{\Delta T_f}{k_f} = -\frac{-0{,}088\ \text{K}}{5{,}07\ \text{K kg/mol}} = 0{,}0174\ \text{mol/kg}$$

Pero $m_B = n_B/w_A$ [Ec. (9.3)], por lo que el número de moles de azufre es

$$n_B = m_B w_A = (0{,}0174\ \text{mol/kg})(0{,}09955\ \text{kg}) = 0{,}00173\ \text{mol}$$

La masa del azufre es

$$M_B = w_B/n_B = (0{,}450\ \text{g})/(0{,}00173\ \text{mol}) = 260\ \text{g/mol}$$

El peso atómico del S es 32,06. Como $260/32{,}06 = 8{,}1 \approx 8$, la fórmula molecular es S_8.

EJERCICIO. El punto normal de congelación del D_2O (donde $D \equiv {}^2H$) es 3,82 °C y $\Delta_{fus}H_m(T_f^*) = 1507$ cal/mol. (*a*) Calcule k_f del D_2O. (*b*) Calcule el punto de congelación de una disolución de 0,954 g de CH_3COCH_3 en 68,40 g de D_2O. Explique por qué la respuesta es aproximada. [*Respuestas*: (*a*) $2{,}02_6$ K kg/mol; (*b*) 3,33 °C.]

Como una sustancia pura congela a una presión fija, la temperatura del sistema permanece constante hasta que todo el líquido se ha congelado. Cuando una disolución diluida de B en un disolvente A congela a una presión fija, el punto de congelación va disminuyendo, ya que conforme la sustancia A pura se congela, la molalidad de B en la fase líquida va aumentando. Para determinar el punto de congelación de una disolución se puede utilizar el método de las curvas de enfriado (Sec. 12.8).

Los puntos de congelación se suelen medir con el sistema abierto al aire. El aire disuelto reduce ligeramente los puntos de congelación de A puro y de la disolución, pero el descenso debido al aire disuelto es prácticamente el mismo para A puro y para la disolución, por lo que se anula en el cálculo de ΔT_f.

Si existen varias especies en disolución, x_A en (12.8) es igual a $1 - \Sigma_{i\neq A} x_i$, donde el sumatorio se extiende a todas las especies disueltas. La Ecuación (12.11) pasa a ser $\ln \gamma_A x_A \approx -\Sigma_{i\neq A} x_i$. Para una disolución diluida, tenemos $x_i \approx M_A m_i$, y la Ecuación (12.15), para varias especies disueltas, se transforma en

$$\Delta T_f = -k_f m_{tot} \qquad \text{disolución diluida ideal, congela A puro} \qquad (12.17)$$

donde la molalidad total del soluto es $m_{tot} \equiv \Sigma_{i\neq A} m_i$. Obsérvese que ΔT_f es independiente de la naturaleza de las especies disueltas y depende únicamente de la molalidad total, siempre que la disolución sea lo suficientemente diluida como para poder considerarse ideal.

Para las disoluciones de electrólitos no se puede utilizar la Ecuación (12.17), ya que una disolución electrolítica sólo se considera ideal a molalidades demasiado bajas como para dar lugar a una ΔT_f medible. Es necesario mantener γ_A en (12.7) para disoluciones de electrólitos (véase el Problema 12.13). En la aproximación más drástica, haciendo $\gamma_A = 1$, cabría esperar a partir de la ecuación (12.17) que un electrólito como el NaCl, que libera dos iones en la disolución, diera un descenso del punto de congelación aproximadamente el doble del que produciría un no electrólito en iguales condiciones de molalidad.

En la Figura 12.4 se representan las desviaciones porcentuales $100(\Delta T_f^{\text{dil-id}} - \Delta T_f)/\Delta T_f$ entre los descensos del punto de congelación de disoluciones diluidas ideales $\Delta T_f^{\text{dil-id}}$ $(= -k_f m_{tot})$ y los valores observados de ΔT_f de disoluciones acuosas de C_2H_5OH y NaCl. Las desviaciones se deben a la aproximación $\ln \gamma_A x_A \approx -x_B \approx n_B/n_A$ [Ec. (12.11)], a despreciar la dependencia de $\Delta_{fus}H_{m,A}$, con la temperatura y a la sustitución de T_f T_f^* por $(T_f^*)^2$.

El cálculo del aumento del punto de ebullición se lleva a cabo de una forma totalmente idéntica a la del descenso del punto de congelación. Se parte de una ecuación como la (12.4), con la precaución de sustituir $\mu^*_{A(s)}$ por $\mu^*_{A(v)}$ (donde *v* se refiere a vapor) y T_f se sustituye por T_b, el punto de ebullición de la disolución. La Ecuación (12.4) para el descenso del punto de congelación es $RT_f \ln a_A = -\Delta_{fus}G_{m,A}(T_f)$, mientras que el análogo de (12.4) para el aumento del punto de ebullición es $RT_b \ln a_A = \Delta_{vap}G_{m,A}(T_b)$. Nótese la ausencia del signo menos. Si-

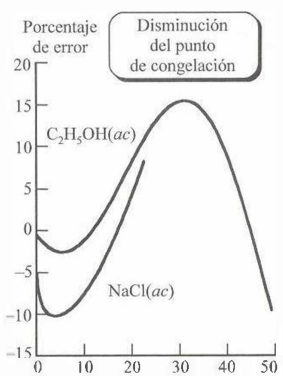


FIGURA 12.4
Porcentaje de error en los puntos de congelación calculados a partir de la ecuación de una disolución diluida ideal (12.17) para disoluciones de NaCl(*ac*) y $C_2H_5OH(ac)$ a 1 atm.

guiendo los mismos pasos que vimos anteriormente, se deducen las ecuaciones equivalentes a (12.15) y (12.16):

$$\Delta T_b = k_b m_B \quad \text{disolución diluida ideal, soluto no volátil} \quad \textbf{(12.18)*}$$

$$k_b \equiv M_A R(T_b^*)^2/\Delta_{vap}H_{m,A} \quad (12.19)$$

donde $\Delta T_b \equiv T_b - T_b^*$ es el aumento del punto de ebullición para una disolución diluida ideal y T_b^* es el punto de ebullición del disolvente A puro. La suposición contenida en (12.15), de que sólo la sustancia A pura se congela y abandona disolución es equivalente a la suposición contenida en (12.18), de que sólo A puro evapora, lo que significa que el soluto es no volátil. Para el agua, $k_b = 0{,}513\ °C\ kg/mol$. El aumento del punto de ebullición se puede emplear para determinar pesos moleculares, pero es menos preciso que el descenso del punto de congelación.

En la actualidad, los pesos moleculares de las sustancias no poliméricas se determinan principalmente mediante la espectrometría de masas (MS). El peso molecular es el número másico del pico fundamental. Las técnicas especiales de espectroscopia de masas pueden medir con precisión pesos moleculares de proteínas. Mediante la técnica MALDI*, la proteína, a muy baja concentración y encarnada en una matriz sólida de un componente tal como el ácido 2,5-dihidroxibenzoico, se la irradia con láser pulsante. Parte de la matriz se vaporiza, de ese modo se consigue que las moléculas de proteínas pasen a la fase gas y se ionicen. Con las técnicas MALDI MS se pueden determinar con precisión pesos moleculares de hasta 500.000. En la técnica ESI**, una disolución de proteínas es pulverizada en un espectrómetro de masas y las gotas de la dispersión son calentadas, mediante un gas, hasta que se evapora el disolvente. Con las técnicas ESI MS se pueden determinar pesos moleculares de hasta 200.000.

12.4
PRESIÓN OSMÓTICA

Presión osmótica. Existe una serie de membranas semipermeables que sólo permiten el paso de determinadas especies químicas a través de ellas. Imaginemos un recipiente dividido en dos cámaras por una membrana rígida, diatérmica y semipermeable, que permite el paso del disolvente A pero no el del soluto B. En la cámara de la izquierda situamos el disolvente A puro y en la cámara de la derecha una disolución de B en A (Fig. 12.5). Imponemos la restricción de que A sea un no electrólito.

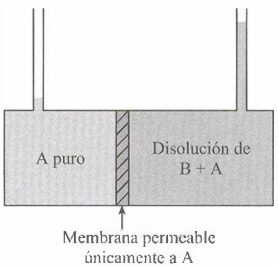


FIGURA 12.5
Dispositivo para la determinación de la presión osmótica.

Supongamos que inicialmente llenamos ambas cámaras de forma que las alturas de los líquidos en los dos tubos capilares sean iguales. De esta forma, las cámaras se encuentran inicialmente a la misma presión: $P_I = P_D$, donde los subíndices indican izquierda y derecha. Como la membrana es diatérmica, el equilibrio térmico se mantiene: $T_I = T_D = T$. El potencial químico de A en la cámara izquierda es μ_A^*. Como P y T son iguales en los dos líquidos, la presencia del soluto B en la disolución de la derecha hace que μ_A en la cámara de la derecha sea menor que μ_A^* (Sec. 12.1). Las sustancias fluyen desde las zonas con mayor potencial químí-

* Acrónimo que corresponde a las palabras inglesas *matrix-assisted laser desorption ionization* (*N. del t.*).

** Acrónimo que corresponde a las palabras inglesas *electrospray ionization* (*N. del t.*).

co hacia aquellas donde el potencial químico es menor (Sec. 4.8), y en nuestro caso $\mu_A^* = \mu_{A,I} > \mu_{A,D}$. Por tanto, la sustancia A fluirá a través de la membrana de izquierda (el disolvente puro) a derecha (la disolución). El líquido asciende en el tubo de la derecha, por lo que aumenta la presión en esta cámara. Sabemos que $(\partial\mu_A/\partial P)_T = \bar{V}_A$ [Ec. (9.31)]. Como $\bar{V}_A$ suele ser positivo en una disolución diluida [Ec. (9.66)], el aumento de presión da lugar a un aumento de $\mu_{A,D}$, hasta que se alcanza finalmente el equilibrio con $\mu_{A,I} = \mu_{A,D}$. Como la membrana es impermeable al paso de B, no se puede formular la ecuación de equilibrio para μ_B. Si la membrana fuera permeable tanto para A como para B, las condiciones de equilibrio implicarían concentraciones iguales de B y presiones iguales en las dos cámaras.

Sean P y $P + \Pi$ las presiones de equilibrio en las cámaras izquierda y derecha, respectivamente. Llamamos a Π **presión osmótica**. Es la presión adicional que es necesario aplicar a la disolución para que μ_A en la disolución sea igual a μ_A^*, de forma que se alcance el equilibrio para la especie A a través de la membrana que separa la disolución de la sustancia A pura. En la disolución tenemos $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A$ [Ecs. (10.6) y (10.9)], y en el equilibrio,

$$\mu_{A,I} = \mu_{A,D} \tag{12.20}$$

$$\mu_A^*(P, T) = \mu_A^*(P + \Pi, T) + RT \ln \gamma_A x_A \tag{12.21}$$

donde no hemos supuesto que se trata de una disolución diluida ideal. Obsérvese que γ_A en (12.21) es el valor correspondiente a la presión $P + \Pi$ de la disolución. Teniendo en cuenta que $d\mu_A^* = dG_{m,A}^* = -S_{m,A}^* dT + V_{m,A}^* dP$, resulta $d\mu_A^* = V_{m,A}^* dP$ a T constante. Integrando desde P hasta $P + \Pi$, se obtiene

$$\mu_A^*(P + \Pi, T) - \mu_A^*(P, T) = \int_P^{P+\Pi} V_{m,A}^* \, dP' \quad \text{constante } T \tag{12.22}$$

donde se ha escrito la variable de integración con prima para evitar la utilización del símbolo P con dos significados diferentes. Sustituyendo (12.22) en (12.21), se llega a

$$RT \ln \gamma_A x_A = -\int_P^{P+\Pi} V_{m,A}^* \, dP' \quad \text{constante } T \tag{12.23}$$

Los líquidos poseen una compresibilidad bastante reducida, por lo que $V_{m,A}^*$ varía muy poco con la presión, y podemos considerarlo constante a menos que aparezcan presiones osmóticas muy elevadas. El término de la derecha de la Ecuación (12.23) queda $-V_{m,A}^*(P + \Pi - P) = -V_{m,A}^* \Pi$, y (12.23) se transforma en $RT \ln \gamma_A x_A = -V_{m,A}^* \Pi$, o bien

$$\Pi = -(RT/V_{m,A}^*) \ln \gamma_A x_A \tag{12.24}$$

Para una disolución diluida ideal de un soluto que ni se asocia ni se disocia, γ_A vale 1 y $\ln \gamma_A x_A \approx -x_B$ [Ec. (12.11)]. Por lo tanto,

$$\Pi = (RT/V_{m,A}^*) x_B \quad \text{disolución diluida ideal} \tag{12.25}$$

Como la disolución está muy diluida, tenemos $x_B = n_B/(n_A + n_B) \approx n_B/n_A$ y

$$\Pi = \frac{RT}{V^*_{m,A}} \frac{n_B}{n_A} \qquad \text{disolución diluida ideal} \qquad (12.26)$$

donde n_A y n_B son el número de moles del disolvente y del soluto en la disolución, que se encuentran en equilibrio a través de la membrana con el disolvente A puro. Como la disolución es muy diluida, su volumen V es prácticamente igual a $n_A V^*_{m,A}$, y (12.26) pasa a ser $\Pi = RTn_B/V$, o bien

$$\Pi = c_B RT \qquad \text{disolución diluida ideal} \qquad \mathbf{(12.27)^*}$$

donde la concentración molar c_B es igual a n_B/V. Nótese la semejanza formal con la ecuación de estado de un gas ideal, $P = cRT$, siendo $c = n/V$. La Ecuación (12.27), denominada *ley de Van't Hoff*, es válida en el límite de dilución infinita.

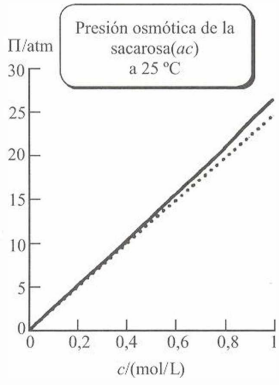


FIGURA 12.6
Presión osmótica Π de disoluciones acuosas de sacarosa a 25 °C representadas frente a la concentración de sacarosa. La línea discontinua representa el comportamiento de una disolución diluida ideal.

Como la molalidad, concentración molar y fracción molar del soluto son proporcionales entre sí en una disolución diluida ideal (Prob. 9.8), las propiedades coligativas de una disolución diluida se pueden expresar utilizando cualquiera de estas medidas de concentración. La Ecuación (12.25) emplea la fracción molar, (12.26) usa la molalidad (ya que $n_B/n_A = M_A m_B$) y (12.27) utiliza la concentración molar.

En la Figura 12.6 se representa Π frente a la concentración de soluto de una disolución acuosa de sacarosa a 25 °C. La línea discontinua representa el comportamiento de una disolución diluida ideal.

Para disoluciones que no son diluidas ideales, la Ecuación (12.24) todavía se cumple. Sin embargo, suele ser conveniente utilizar una expresión distinta (aunque equivalente) a (12.24) para Π en una disolución diluida no ideal. En 1945, McMillan y Mayer desarrollaron una teoría mecánico-estadística para las disoluciones de no electrólitos (véase *Hill*, cap. 19). Ellos demostraron que la presión osmótica de una disolución diluida no ideal con dos componentes viene dada por

$$\Pi = RT(M_B^{-1}\rho_B + A_2\rho_B^2 + A_3\rho_B^3 + \cdots) \qquad (12.28)$$

donde M_B es la masa molecular del soluto y ρ_B es la concentración másica del soluto: $\rho_B \equiv w_B/V$ [Ec. (9.2)], siendo w_B la masa del soluto B. Las magnitudes A_2, A_3, ... están relacionadas con las fuerzas intermoleculares soluto-soluto en el disolvente A y dependen de T (y ligeramente de P). Obsérvese el parecido formal entre (12.28) y la ecuación del virial (8.4) para los gases. En el límite de dilución infinita, $\rho_B \to 0$ y (12.28) pasa a ser $\Pi = RT\rho_B/M_B = RTw_B/M_B V = RTn_B/V = c_B RT$, que es la ley de Van't Hoff.

En ocasiones, el concepto de presión osmótica se interpreta de forma errónea. Consideremos una disolución de glucosa en agua de 0,01 mol/kg a 25 °C y 1 atm. Cuando decimos que el punto de congelación de la disolución es −0,02 °C, no significa que la temperatura de la disolución sea en realidad −0,02 °C. El punto de congelación es aquella temperatura a la que la disolución se encontraría en equilibrio con agua sólida pura a 1 atm. De forma similar, cuando decimos que la presión osmótica de una disolución es 0,24 atm (véase el Ejemplo 122), no significa que la presión de la disolución sea 0,24 atm (o 1,24 atm). Por el contrario, la presión osmótica es la presión adicional que habría que aplicar a la disolución si ésta estuviera en contacto con una membrana permeable al agua pero no a la glucosa, y ambas fases, disolución y agua pura, se encontraran en equilibrio a través de la membrana, como en la Figura 12.7.

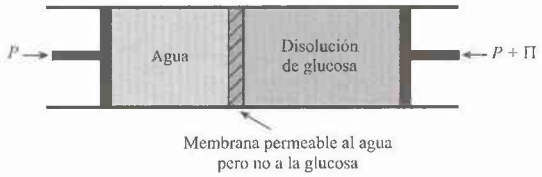


FIGURA 12.7
Agua pura en equilibrio con agua en una disolución de glucosa.

EJEMPLO 12.2

Presión osmótica

Calcule la presión osmótica a 25 °C y 1 atm de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en agua de molalidad 0,0100 mol/kg.

En buena aproximación, podemos considerar que esta disolución muy diluida de no electrólitos tiene un comportamiento ideal. Casi toda la contribución a la masa y al volumen de la disolución viene del agua, cuya densidad es casi 1,00 g/cm^3. Por tanto, la cantidad de esta disolución que contenga 1 kg de agua tendrá un volumen muy próximo a 1000 cm^3 = 1 L, y la concentración molar de glucosa puede aproximarse bien a 0,0100 mol/dm^3. (Véase también el Problema 11.21*b*.) Sustituyendo en (12.27), se obtiene

$$\Pi = c_B RT = (0{,}0100 \text{ mol/dm}^3)(82{,}06 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298{,}1 \text{ K})$$

$$\Pi = 0{,}245 \text{ atm} = 186 \text{ torr}$$

donde las unidades de volumen en R se han pasado a dm^3 para que coincidan con las de c_B. De forma alternativa, se pueden utilizar (12.25) o (12.26) para calcular Π. Estas ecuaciones conducen a resultados muy próximos al obtenido a partir de (12.27).

EJERCICIO. A 25 °C, una disolución preparada disolviendo 82,7 mg de un compuesto no electrólito en agua hasta alcanzar un volumen de 100,0 mL tiene una presión de 83,2 torr. Calcule el peso molecular del compuesto no electrólito. (*Respuesta*: 185.)

Fíjese en el valor considerable de Π para una disolución tan diluida como la de glucosa, 0,01 mol/kg del ejemplo. Como la densidad del agua es 1/13,6 veces la del mercurio, una presión osmótica de 186 torr (186 mm Hg) corresponde a una altura de 18,6 cm × 13,6 = 250 cm = 2,5 m = 8,2 pies de líquido en el tubo de la derecha de la Figura 12.5. En contraposición, el descenso del punto de congelación de una disolución acuosa de concentración 0,01 mol/kg es sólo de 0,02 K. El valor elevado de Π se debe al hecho (repetido numerosas veces con anterioridad) de que el potencial químico de un componente en una fase condensada es bastante poco sensible a la presión. Por tanto, es necesario un valor grande de Π para que cambie el potencial químico de A en la disolución, de forma que se haga igual al potencial químico de la sustancia A pura a la presión P.

La termodinámica no se ocupa del mecanismo responsable del flujo osmótico, sin embargo a continuación se citan tres posibles mecanismos característicos: (1) El tamaño de poro de la membrana permitirá pasar pequeñas moléculas de

disolvente a través de ella pero no moléculas grandes de soluto. (2) El disolvente, volátil, puede vaporizarse en los poros de la membrana y condensar en el otro lado de la misma, pero el soluto, no volátil, no puede seguir este proceso. (3) El disolvente puede disolverse en la membrana.

Pesos moleculares de polímeros. Los valores considerables de Π producidos por las disoluciones diluidas hacen que las medidas de la presión osmótica constituyan una herramienta valiosa en la determinación del peso molecular de sustancias con pesos moleculares elevados, polímeros por ejemplo. Para estas sustancias, el descenso del punto de congelación es demasiado pequeño como para poder ser utilizado. Por ejemplo, si $M_B = 10^4$ g/mol, una disolución de 1,0 g de B en 100 g de agua presenta un $\Delta T_f = -0{,}002$ °C, mientras que $\Pi = 19$ torr a 25 °C.

Las disoluciones de polímeros presentan desviaciones importantes del comportamiento diluido ideal, incluso para molalidades muy bajas. El gran tamaño de las moléculas da lugar a la existencia de interacciones soluto-soluto considerables en las disoluciones diluidas de polímeros. Por tanto, en una disolución polimérica es fundamental medir Π para una serie de disoluciones diluidas de diferente concentración y extrapolar los resultados a dilución infinita para obtener el verdadero peso molecular. Π viene dada por la expresión (12.28) de McMillan-Mayer. En las disoluciones diluidas suele ser suficiente con truncar la serie después del término A_2. En este caso, $\Pi/RT = \rho_B/M_B + A_2\rho_B^2$, o

$$\Pi/\rho_B = RT/M_B + RTA_2\rho_B \qquad \text{disolución diluida} \qquad (12.29)$$

Una representación de Π/ρ_B frente a ρ_B da una línea recta que corta RT/M_B en $\rho_B = 0$. En ciertos casos, el término A_3 no es despreciable en las disoluciones diluidas (véase el Problema 12.22).

Un polímero sintético suele estar compuesto por moléculas cuyas cadenas tienen longitud variable, ya que la terminación de la cadena en una reacción de polimerización es un proceso aleatorio. A continuación, vamos a deducir la expresión que se obtiene para el peso molecular aparente de estos solutos a partir de las medidas de presión osmótica. Si existen varias especies de soluto en la disolución, la fracción molar x_A del disolvente es igual a $1 - \Sigma_{i\neq A} x_i$, donde el sumatorio abarca todas las especies de soluto. Utilizando el desarrollo en serie de Taylor (8.36), se llega a

$$\ln x_A = \ln\left(1 - \sum_{i\neq A} x_i\right) \approx -\sum_{i\neq A} x_i \approx -\frac{1}{n_A}\sum_{i\neq A} n_i \qquad (12.30)$$

Por tanto, en lugar de $\Pi = c_B RT$ [Ec. (12.27)], se obtiene

$$\Pi = RT\sum_{i\neq A} c_i = \frac{RT}{V}\sum_{i\neq A} n_i \qquad \text{disolución diluida ideal} \qquad (12.31)$$

Si suponemos que sólo existe un soluto B, con peso molecular M_B, podemos utilizar los datos extrapolados a dilución infinita para calcular M_B a partir de $\Pi = c_B RT = w_B RT/M_B V$ [Ec. (12.27)] como $M_B = w_B RT/\Pi V$, siendo w_B la masa del soluto. Sustituyendo (12.31) en Π, se obtiene

$$M_B = \frac{w_B}{\sum_{i \neq A} n_i} = \frac{\sum_{i \neq A} w_i}{\sum_{i \neq A} n_i} = \frac{\sum_{i \neq A} n_i M_i}{\sum_{i \neq A} n_i} \tag{12.32}$$

donde w_i, n_i y M_i son la masa, el número de moles y el peso molecular del soluto i. La magnitud de la derecha en (12.32) es la **masa molecular promedio en número**. El número de moles n_i es proporcional al número de moléculas de la especie i; por tanto, cada valor de M_i en (12.32) está ponderado en función del número de moléculas que poseen ese peso molecular. A partir de otras propiedades coligativas, se obtiene el mismo resultado para el peso molecular.

Si consideramos únicamente las moléculas de soluto, el denominador del término derecho de la Ecuación (12.32) es n_{tot}, el número total de moles de soluto, y n_i/n_{tot} es la fracción molar x_i de la especie i del soluto en el conjunto de moléculas de los distintos solutos. (Por supuesto, x_i no es la fracción molar de la especie i en la disolución. En este momento estamos considerando las especies de soluto independientemente del disolvente.) Introduciendo el símbolo M_n para representar el peso molecular promedio en número, se puede reescribir (12.32) en la forma

$$M_n = \sum_i x_i M_i = \frac{w_{tot}}{n_{tot}} \tag{12.33}$$

donde el sumatorio abarca todas las especies de soluto y w_{tot} y n_{tot} son la masa total y el número total de moles de las especies de soluto.

Ósmosis. En la Figura 12.7, la aplicación de una presión externa adicional Π da lugar al equilibrio, a través de la membrana, entre la disolución y el disolvente puro. Si la presión ejercida sobre la disolución fuera inferior a $P + \Pi$, entonces μ_A sería menor en la disolución que en el disolvente puro, y se produciría un flujo neto de disolvente desde el disolvente puro de la izquierda hacia la disolución de la derecha, en un proceso denominado **ósmosis**. Por el contrario, si la presión de la disolución se hace mayor que $P + \Pi$, entonces μ_A de la disolución supera a μ_A del disolvente puro, y se produce un flujo neto de disolvente desde la disolución al disolvente puro, lo que se denomina **ósmosis inversa**. El proceso de ósmosis inversa se emplea para desalinizar el agua de mar. En este caso, es necesario disponer de una membrana que sea prácticamente impermeable a los iones salinos, que tenga la resistencia suficiente como para soportar la diferencia de presión y que sea lo bastante permeable al agua para permitir un flujo suficientemente rápido. En las plantas de desalinización se utilizan membranas de acetato de celulosa o fibras huecas de nailon.

La ósmosis adquiere una importancia capital en el campo de los procesos biológicos. Las membranas celulares son permeables al H_2O, CO_2, O_2 y N_2 y a algunas moléculas orgánicas pequeñas (por ejemplo, aminoácidos, glucosa), mientras que son impermeables a proteínas y polisacáridos. Los iones inorgánicos pequeños y los disacáridos (como la sacarosa) generalmente atraviesan con bastante lentitud las membranas celulares. Las células de un organismo se encuentran inmersas en el seno de los fluidos corporales (por ejemplo, sangre, linfa, savia) que contienen diversos solutos.

La situación es más complicada que en la Figura 12.5, ya que los solutos están presentes en ambos lados de la membrana, permeable al agua y a algunos solutos (que representaremos mediante las letras B, C, ...) e impermeable a otros (simbolizados por L, M, ...). Si no existe un transporte activo (que se discutirá más

adelante), el agua y los solutos B, C, ... atravesarán la membrana hasta que los potenciales químicos del H_2O, de B, de C, ... se igualen a ambos lados de la misma. Si el fluido que rodea la célula posee una concentración de los solutos L, M, ... mayor que el fluido celular, la célula perderá agua por ósmosis; se dice que el fluido externo es *hipertónico* con respecto a la célula. Si la concentración de L, M, ... es menor en el fluido externo que en la célula, ésta absorbe agua que proviene del fluido externo *hipotónico*. Cuando no existe transferencia de agua entre la célula y el exterior, los dos son *isotónicos*.

La sangre y la linfa son aproximadamente isotónicas respecto a las células de un organismo. La alimentación intravenosa y las inyecciones emplean una disolución salina que es isotónica con la sangre. Si se inyectara agua, los glóbulos rojos de la sangre la absorberían por ósmosis y podrían llegar a estallar. Las raíces de las plantas absorben agua de los fluidos hipotónicos del suelo que las rodean mediante un proceso de ósmosis.

Las células vivas son capaces de transportar especies químicas a través de la membrana celular desde una región donde el potencial químico de esa especie es bajo hasta otra región con mayor potencial químico, en sentido contrario al flujo espontáneo. Este transporte (denominado **transporte activo**) se lleva a cabo mediante un acoplamiento del mismo con un proceso para el cual ΔG sea negativo (Sec. 11.10). Por ejemplo, una enzima determinada en una membrana celular puede, simultáneamente, (*a*) transportar activamente iones K^+ hacia el interior de las células desde fluidos externos con menor concentración de K^+; (*b*) transportar activamente iones Na^+ hacia el exterior de la célula, y (*c*) hidrolizar ATP para dar ADP (reacción en la que G disminuye; Figura 11.8). Alrededor de la tercera parte del ATP consumido por un animal en reposo se emplea en transporte activo («bombeando») de Na^+ y K^+ a través de las membranas. Un ser humano en reposo consume unos 40 kg de ATP en 24 horas, y este ATP tiene que sintetizarse de nuevo de forma continua a partir del ADP. El transporte activo de Na^+ hacia el exterior de las células permite el flujo espontáneo, pasivo de Na^+ hacia el interior de las células, y este flujo espontáneo hacia el interior de Na^+ está acoplado y permite el transporte activo de glucosa y aminoácidos hacia las células.

Existe un fallo en la lógica de nuestra deducción de la presión osmótica. En la Sección 4.8 obtuvimos $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ (igualdad de los potenciales químicos en las diferentes fases en equilibrio), suponiendo que $T^\alpha = T^\beta$ y $P^\alpha = P^\beta$. Sin embargo, en el equilibrio osmótico, $P^\alpha \neq P^\beta$ (donde α y β son las fases separadas por la membrana semipermeable). Por tanto, debemos demostrar que $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ en equilibrio incluso cuando las fases se encuentren a presiones diferentes. Las líneas generales de esta demostración se encuentran en el Problema 12.27. [En un sistema en estado estacionario con un gradiente de temperatura (Figura 16.1, por ejemplo), el potencial químico de cada especie es distinto en zonas con diferente T. Por tanto, $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ sólo si T es uniforme.]

12.5 DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

Los diagramas de fases para sistemas de un componente se estudiaron en el Capítulo 7. Vamos a tratar los diagramas de fases para sistemas con dos componentes en las Secciones 12.5 a 12.10 y para los sistemas con tres componentes en la Sección 12.12.

Cuando $c_{ind} = 2$, la regla de las fases $f = c_{ind} - p + 2$ pasa a ser $f = 4 - p$. Para un sistema con dos componentes y una fase, $f = 3$. Las tres variables intensivas

independientes son P, T y una de las fracciones molares. Por conveniencia, se suelen mantener P o T constantes y se representa gráficamente un diagrama de fase bidimensional, que es un corte transversal de la representación tridimensional. En una representación bidimensional, la limitación a T o P constante reduce f a 1 en el dibujo. Un sistema de dos componentes se denomina sistema **binario**.

Los equilibrios de fases en sistemas multicomponentes tienen aplicaciones importantes en química, geología y ciencia de materiales. La *ciencia de materiales* estudia la estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales científicos y tecnológicos. Los tipos principales de materiales son *metales, semiconductores, polímeros, cerámicas* y *agregados especiales (composites).* Tradicionalmente, el término «cerámica» se ha aplicado a materiales que se producen cociendo arcilla para formar sólidos rígidos. En la actualidad, el término se ha ampliado para incluir todos los materiales inorgánicos, no metálicos, que se procesan o se templan a temperatura elevada. La mayoría de las cerámicas son compuestos de uno o más metales con un no metal (oxígeno, normalmente), son rígidos mecánicamente y resistentes al calor y a la acción de los productos químicos. Algunos ejemplos de cerámicas son arena, porcelana, cemento, vidrio, ladrillo, diamante, SiC, Si_3N_4, Al_2O_3, MgO y $MgSiO_4$; muchas cerámicas son silicatos. Un agregado (composite) se forma a partir de dos o más materiales y puede presentar propiedades que no aparecen en ninguno de los componentes. El hueso es un agregado de colágeno, proteína polimérica blanda y resistente, e hidroxiapatito [fórmula aproximada $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$], mineral duro y quebradizo. La fibra de vidrio es un agregado que contiene un plástico reforzado por la adición de fibras de vidrio.

12.6 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA SISTEMA DE DOS COMPONENTES

En lugar de representar los diagramas de fases completos, normalmente vamos a considerar sólo una porción de los mismos en cada momento. En esta sección se estudia la región líquido-vapor del diagrama de fases para un sistema con dos componentes, que es importante en la separación de líquidos por destilación en el laboratorio y en la industria.

Disolución ideal a temperatura constante. Sean dos líquidos B y C que forman una disolución ideal. Se mantiene la temperatura fija a valor T por encima de los puntos de congelación de B y de C. Vamos a representar la presión P del sistema frente a x_B, la **fracción molar total** de B en el sistema:

$$x_B \equiv \frac{n_{B,\text{total}}}{n_{\text{total}}} = \frac{n_B^l + n_B^v}{n_B^l + n_B^v + n_C^l + n_C^v} \tag{12.34}$$

donde n_B^l y n_B^v son el número de moles de B en las fases líquida y vapor, respectivamente. Para un sistema cerrado, x_B es constante, aunque n_B^l y n_B^v pueden variar.

Supongamos que el sistema se encuentra en el interior de un cilindro cerrado por un pistón, que a su vez está inmerso en un baño termostático (Fig. 12.8*a*). Para ver la forma del diagrama de fases de P frente a x_B, supondremos que en el instante inicial la presión externa sobre el pistón es lo suficientemente elevada como para que el sistema esté totalmente líquido (punto A de la Figura 12.8*b*). Al disminuir la presión por debajo del punto A, se alcanza un valor tal que el líquido empieza a vaporizarse (punto D). En el punto D, el líquido posee una composi-

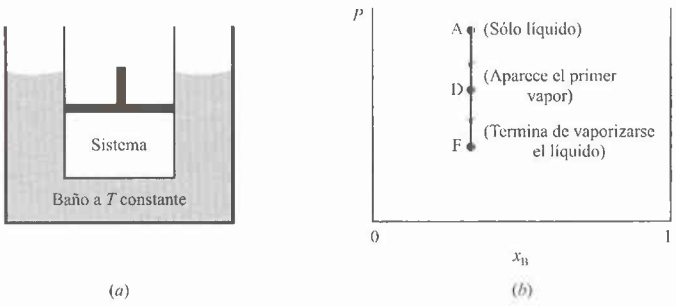


FIGURA 12.8
(*a*) Sistema a T constante. (*b*) Puntos del diagrama de fases P frente a x_B del sistema de (*a*).

ción x_B^l, siendo x_B^l en el punto D igual a la fracción molar global x_B, ya que sólo se ha vaporizado una cantidad infinitesimal de líquido. ¿Cuál es la composición del primer vapor que aparece? La ley de Raoult, $P_B \equiv x_B^v P = x_B^l P_B^*$ [Ec. (9.52)], relaciona las fracciones molares de la fase vapor con la composición del líquido a través de:

$$x_B^v = x_B^l P_B^*/P \qquad \text{y} \qquad x_C^v = x_C^l P_C^*/P \tag{12.35}$$

donde P_B^* y P_C^* son las presiones de vapor de los líquidos B y C puros a la temperatura T; la presión P del sistema es igual a la suma de las presiones parciales $P_B + P_C$, donde $x_B^l \equiv n_B^l/(n_B^l + n_C^l)$, y se ha supuesto que el vapor es ideal.

A partir de (12.35), obtenemos

$$\frac{x_B^v}{x_C^v} = \frac{x_B^l}{x_C^l}\frac{P_B^*}{P_C^*} \qquad \text{disolución ideal} \tag{12.36}$$

Sea B el componente más volátil, lo que significa que $P_B^* > P_C^*$. En este caso, la Ecuación (12.36) demuestra que $x_B^v/x_C^v > x_B^l/x_C^l$. El vapor por encima de una disolución ideal está más enriquecido en el componente más volátil que el líquido (Fig. 9.18*b*). Por supuesto, las Ecuaciones (12.35) y (12.36) son válidas para cualquier presión en la que se produzca el equilibrio líquido-vapor, no sólo en el punto D.

A continuación vamos a disminuir la presión isotérmicamente por debajo del punto D, haciendo que se vaporice más líquido. Finalmente se alcanza el punto F de la Figura 12.8*b*, en el que se vaporiza la última gota de líquido. Por debajo de F sólo existe vapor. Para cualquier punto comprendido en la línea entre D y F, la fase líquida y la fase vapor coexisten en equilibrio.

Podemos repetir este experimento muchas veces, empezando cada vez con una composición diferente en el sistema cerrado. Para una composición x_B', obtenemos los puntos D′ y F′; para x_B'', obtenemos D″ y F″, y así sucesivamente. A continuación representamos los puntos D, D′, D″, ... y los unimos, y hacemos lo mismo con F, F′, F″, ... (Fig. 12.9).

¿Cuál es la ecuación de la curva DD′D″? Para cada uno de estos puntos, el líquido de composición x_B^l [o $(x_B^l)'$, etc.] está empezando a vaporizarse. La presión de vapor del líquido es $P = P_B + P_C = x_B^l P_B^* + x_C^l P_C^* = x_B^l P_B^* + (1 - x_B^l)P_C^*$, y

$$P = P_C^* + (P_B^* - P_C^*)x_B^l \qquad \text{disolución ideal} \tag{12.37}$$

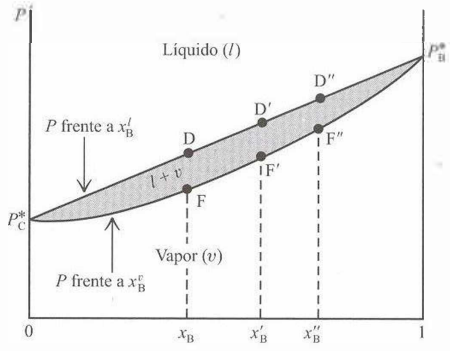


FIGURA 12.9
Diagrama de fases líquido-vapor de presión frente a la composición para una disolución ideal a T constante.

Esta ecuación es la misma que (9.54), y corresponde a una línea recta que se inicia en el valor P^*_C para $x^l_B = 0$ y finaliza en P^*_B para $x^l_B = 1$. A lo largo de toda la línea DD′D″, el líquido está empezando a vaporizarse, por lo que la fracción molar global x_B es igual a la fracción molar de B en el líquido x^l_B. La línea DD′D″ es, por lo tanto, una representación de la presión de vapor total P frente a x^l_B [Ec. (12.37)].

¿Cuál es la ecuación de la curva FF′F″? A lo largo de esta curva, la última gota del líquido se está vaporizando, por lo que x_B global (que es la que se representa en abscisas) será ahora igual x^v_B, la fracción molar de B en el vapor. Por consiguiente, FF′F″ es una representación de la presión de vapor total P frente a x^v_B. Para obtener P en función de x^v_B, tenemos que transformar x^l_B que aparece en (12.37) en una función de x^v_B. Para hacer esto, utilizamos la ley de Raoult, $P_B \equiv x^v_B P = x^l_B P^*_B$, para escribir $x^l_B = x^v_B P/P^*_B$. Sustituyendo esta expresión de x^l_B en (12.37), se obtiene $P = P^*_C + (P^*_B - P^*_C)x^v_B P/P^*_B$. Despejando P de esta ecuación, tenemos

$$P = \frac{P^*_B P^*_C}{x^v_B(P^*_C - P^*_B) + P^*_B} \qquad \text{disolución ideal} \qquad (12.38)$$

Esta es la ecuación que buscamos de P frente a x^v_B y corresponde a la curva FF′F″.

Volvemos a dibujar ahora el diagrama de fases en la Figura 12.10. Teniendo en cuenta la discusión anterior, *la línea superior es la curva de P frente a* x^l_B *y la línea inferior es la curva de P frente a* x^v_B.

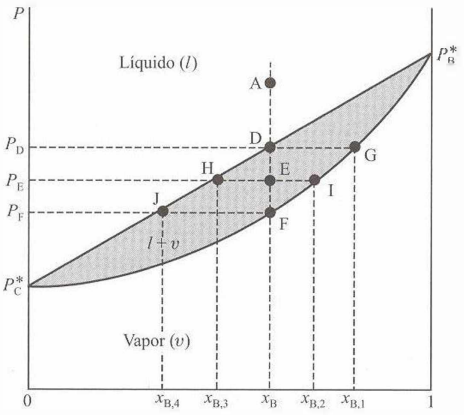


FIGURA 12.10
Diagrama de fases líquido-vapor de presión frente a la composición para una disolución ideal a T constante. La línea inferior representa la curva de P frente a x^v_B, mientras que la línea superior es la curva de P frente a x^l_B.

Consideremos de nuevo el proceso que se inicia en el punto A (donde P es lo suficientemente elevada como para que sólo exista líquido) en el que la presión se reduce isotérmicamente. Se trata de un sistema cerrado, por lo que (aunque la composición de las fases líquido y vapor pueda variar) la fracción molar global de B permanece constante en un valor x_B a lo largo del proceso. Por tanto, el proceso viene representado por una línea vertical en el diagrama de P frente a x_B. En el punto D, donde la presión del sistema es P_D, el líquido empieza a vaporizarse. ¿Cuál es la composición del vapor que aparece en ese instante? Lo que buscamos es el valor de x_B'' para el cual existe equilibrio líquido-vapor y cuando la presión P del sistema (igual a su vez a la presión de vapor total) es igual a P_D. La curva inferior del diagrama de fases es una representación de la Ecuación (12.38), y da P en función de x_B''. Otra forma alternativa de verlo es considerar que la curva inferior da x_B'' como una función de P. Por lo tanto, para calcular x_B'' cuando P es igual a P_D, tenemos que encontrar el punto de la curva inferior que corresponde a la presión P_D. Este es el punto G y da la composición (indicada mediante el símbolo $x_{B,1}$) del vapor que aparece en primer lugar.

A medida que la presión sigue disminuyendo, alcanza el valor P_E. En el punto E del diagrama de fases (que se encuentra entre los puntos D y F), el sistema está formado por dos fases, una líquida y otra vapor en equilibrio. ¿Cuáles son las composiciones de estas fases? La curva superior de la Figura 12.10 relaciona P con x_B' y la curva inferior relaciona P con x_B''. Por lo tanto, en el punto E, con una presión P_E, tenemos $x_B'' = x_{B,2}$ (punto I) y $x_B' = x_{B,3}$ (punto H). Por último, en el punto F, con presión P_F, el líquido restante se vaporiza. En este punto, $x_B'' = x_B$ y $x_B' = x_{B,4}$ (punto J). Por debajo de F tenemos únicamente vapor de composición x_B. Por lo tanto, según disminuye la presión y el líquido se vaporiza en un sistema cerrado, x_B' se reduce desde D hasta J, es decir, desde x_B hasta $x_{B,4}$. Esto es debido a que B es más volátil que C. De la misma forma, mientras el líquido se evapora, x_B'' disminuye desde G hasta F, es decir, desde $x_{B,1}$ hasta x_B. Esto se debe a que el líquido que se vaporiza más tarde es más rico en el componente C. Para los estados en que las fases tanto líquido como vapor están presentes de forma simultánea, la presión P del sistema es igual a la presión de vapor del líquido.

Una línea a lo largo de la cual permanece constante la composición total, la línea ADEF, por ejemplo, se denomina *isopleta.*

El diagrama de fases líquido-vapor de P frente a x_B a T constante para dos líquidos que forman una disolución ideal presenta tres regiones. En cualquier punto por encima de las dos curvas de la Figura 12.10 sólo existe líquido. En cualquier punto por debajo de ambas curvas sólo existe vapor. En un punto intermedio E entre las dos curvas existen dos fases: una líquida, cuya composición viene dada por el punto H ($x_B' = x_{B,3}$), y otra de vapor, cuya composición viene dada por el punto I ($x_B'' = x_{B,2}$). La composición *global* del sistema bifásico viene dada por el valor de x_B en el punto E. Este valor global x_B en E viene dado por la Ecuación (12.34), y es diferente de las fracciones molares de B en las dos fases en equilibrio. La confusión acerca de este punto es una fuente continua de errores para los estudiantes.

La línea horizontal HEI se denomina línea de conjunción o de unión. Una **línea de conjunción** en un diagrama de fases es una línea cuyos extremos corresponden a las composiciones de dos fases en equilibrio entre ellas. Los extremos de una línea de conjunción se encuentran en los límites de la región bifásica. La región de dos fases comprendida entre las curvas del líquido y del vapor es una zona del diagrama de fases en la que es imposible la existencia de una fase homogénea única. En este capítulo se muestran las regiones bifásicas sombreadas.

Un punto en esta zona de dos fases de un diagrama de fases da la composición global del sistema, y las composiciones de las dos fases en equilibrio vienen dadas por los puntos situados en los extremos de la línea de conjunción a través de ese punto.

EJEMPLO 12.3

Composiciones de la fase en un punto de la línea de conjunción

En un sistema líquido-vapor cuyo estado corresponde al punto E del diagrama de fases de la Figura 12.10, encuentre la fracción molar global de B en el sistema y la fracción molar de B en cada fase presente en el sistema. Suponga que las escalas del diagrama de fases son lineales.

La x_B global [Ec. (12.34)] corresponde al valor de x_B en el punto E. La longitud desde $x_B = 0$ a $x_B = 1$ de la Figura 12.10 es 5,98 cm. La distancia desde $x_B = 0$ hasta la intersección de la línea vertical con el eje x_B desde E es 3,59 cm. Por lo tanto, x_B global del sistema en E es $x_B = 3{,}59/5{,}98 = 0{,}60_0$. El sistema en E consiste en una fase vapor y otra líquida, ambas en equilibrio. La composición de la fase líquida viene dada como $x_{B,3}$ por el punto H en el extremo izquierdo de la línea de conjunción HEI. La distancia entre $x_B = 0$ y $x_B = x_{B,3}$ es 2,79 cm, entonces $x_{B,3} = 2{,}79/5{,}98 = 0{,}46_7 = x_B^l$. La composición de la fase vapor viene dada por el punto I de la línea de conjunción HEI como $x_{B,2} = 4{,}22/5{,}98 = 0{,}70_6 = x_B^v$.

EJERCICIO. En un sistema líquido-vapor cuyo estado corresponde al punto que se encuentra en la intersección de la línea vertical desde H con JF, encuentre x_B global, x_B^l y x_B^v. (*Respuesta*: $x_B = 0{,}46_7$, $x_B^l = 0{,}33_2$, $x_B^v = 0{,}60_0$.)

En la región de dos fases de un sistema con dos componentes, el número de grados de libertad es $f = c_{ind} - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$. En el diagrama de fases de la Figura 12.10, T se mantiene constante, y esto reduce f a 1 en la región bifásica de la Figura 12.10. Por lo tanto, una vez que se fija P, f es 0 en esta región de dos fases. Para una P fija, tanto x_B^v como x_B^l quedan fijados. Por ejemplo, a la presión P_E de la Figura 12.10, x_B^v tiene el valor fijo $x_{B,2}$ y x_B^l el de $x_{B,3}$. La fracción x_B global depende de las cantidades relativas de las fases de líquido y vapor que están presentes en el equilibrio. Recuérdese que las masas de las fases, que son variables extensivas, no se consideran cuando se calcula f.

Cantidades relativas diferentes de las fases líquida y vapor a la presión P_E de la Figura 12.10 corresponden a puntos diferentes a lo largo de la línea de conjunción HEI, con valores diferentes de la fracción molar global x_B pero los mismos valores de x_B^l y de x_B^v. A continuación, vamos a deducir una relación entre la posición del punto E en la línea de conjunción y las proporciones relativas de las fases líquida y vapor presentes. Para un sistema bifásico con dos componentes, sean n_B, n^l y n^v el número total de moles de B, el número total de moles en la fase líquida y el número total de moles en la fase vapor, respectivamente. La fracción molar global de B es $x_B = n_B/(n^l + n^v)$, por lo que $n_B = x_B n^l + x_B n^v$. Además, $n_B = n_B^l + n_B^v = x_B^l n^l + x_B^v n^v$. Igualando estas dos expresiones para n_B, se obtiene

$$x_B n^l + x_B n^v = x_B^l n^l + x_B^v n^v$$

$$n^l(x_B - x_B^l) = n^v(x_B^v - x_B) \tag{12.39}$$

$$n^l\overline{\text{EH}} = n^v\overline{\text{EI}} \tag{12.40}$$

donde $\overline{EH}$ y $\overline{EI}$ son las longitudes de los segmentos que van desde E hasta las curvas del líquido y del vapor en la Figura 12.10 y n^l y n^v son el número total de moles en las fases líquido y vapor, respectivamente. La Ecuación (12.40) es la **regla de la palanca**. Nótese su semejanza con la ley de la palanca de la física: $m_1 l_1 = m_2 l_2$, donde m_1 y m_2 son las masas que equilibran un balancín cuyo fulcro se encuentra a una distancia l_1 de la masa m_1 y l_2 de la masa m_2. Cuando el punto E de la Figura 12.10 se encuentra próximo al punto H en la curva del líquido, $\overline{EH}$ es menor que $\overline{EI}$, y (12.40) nos dice que n^l es mayor que n^v. Cuando E coincide con el punto H, $\overline{EH}$ es cero y n^v también debe ser cero; sólo existe líquido.

La deducción anterior de la regla de la palanca se aplica igualmente a cualquier sistema bifásico de dos componentes, no sólo al equilibrio líquido-vapor. Por tanto, si α y β son las dos fases presentes, n^α y n^β son los números *totales* de moles en las fases α y β, respectivamente, y l^α y l^β son las longitudes de los segmentos que parten de un punto contenido en la zona de dos fases del diagrama de fases y llegan hasta las curvas de las fases α y β, entonces, por analogía con (12.40), tendremos (Fig. 12.11)

$$n^\alpha l^\alpha = n^\beta l^\beta \qquad \textbf{(12.41)*}$$

Un error muy común entre los estudiantes es escribir $n_B^\alpha l^\alpha = n_B^\beta l^\beta$.

Con frecuencia, se utiliza la fracción en peso global de B (en vez de x_B) como abscisa del diagrama de fases. En este caso, las masas sustituyen a los números de moles en la deducción anterior, y la regla de la palanca pasa a ser

$$m^\alpha l^\alpha = m^\beta l^\beta \qquad (12.42)$$

donde m^α y m^β son las masas de las fases α y β, respectivamente.

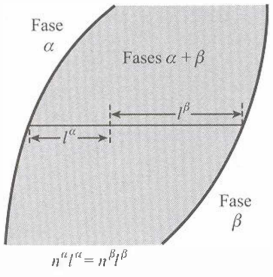


FIGURA 12.11
La regla de la palanca da la relación de moles presentes en cada fase de un sistema bifásico según $n^\alpha/n^\beta = l^\beta/l^\alpha$, donde l^β y l^α son las distancias desde el punto correspondiente a la fracción molar global del sistema hasta los extremos de la línea de conjunción.

EJEMPLO 12.4

Composición de las fases en una zona de bifásica

Supongamos que el sistema bifásico de la Figura 12.10 contiene 10,00 moles de B y 6,66 moles de C y están a una presión P_E. ¿Cuántas fases están presentes en el sistema? Calcule el número de moles de B presentes en cada fase.

La fracción molar global de B es $x_B = 10{,}00/(10{,}00 + 6{,}66) = 0{,}600$. La longitud desde $x_B = 0$ hasta $x_B = 1$ en la Figura 12.10 es de 5,98 cm. Tenemos 0,600(5,98 cm) = 3,59 cm, luego x_B está 3,59 cm a la derecha de $x_B = 0$. La presión del sistema es P_E, luego el estado del sistema estará en la línea horizontal que pasa por P_E. Si colocamos en esta línea a 3,59 cm de $x_B = 0$ nuestro sistema, llegamos al punto E. Como el punto E está en la zona de dos fases, el sistema tiene dos fases.

A presión P_E, la composición de las fracciones molares de las fases líquida y vapor en equilibrio vienen dadas por los puntos I y H, respectivamente, de la línea de conjunción HEI. En el Ejemplo 12.3 obtuvimos que en H, $x_B^l = x_{B,3} = 0{,}46_7$, y en I, $x_B^v = x_{B,2} = 0{,}70_6$. Para resolver el problema podemos usar la ley de conservación de la materia, $n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta$, o bien la ley de la palanca. Se tiene

$$n_B = n_B^l + n_B^v = x_B^l n^l + x_B^v n^v$$
$$10{,}0 \text{ mol} = 0{,}46_7 n^l + 0{,}70_6(16{,}66 \text{ mol} - n^l)$$
$$n^l = 7{,}3_7 \text{ mol}$$
$$n_B^l = x_B^l n^l = 0{,}46_7(7{,}3_7 \text{ mol}) = 3{,}4_4 \text{ mol},$$
$$n_B^v = 10{,}00 \text{ mol} - 3{,}4_4 \text{ mol} = 6{,}5_6 \text{ mol}$$

Al hacer este problema, es esencial evitar confundir las magnitudes n_B^l (número de moles de B en la fase líquida), n^l (número total de moles en la fase líquida) y n_B (número total de moles de B en el sistema).

Una solución alternativa es usar la regla de la palanca (12.41): $n^l\overline{EH} = n^v\overline{EI}$. Tenemos $\overline{EH} = 0{,}60_0 - 0{,}46_7 = 0{,}13_3$ y $\overline{EI} = 0{,}70_6 - 0{,}60_0 = 0{,}10_6$, así la regla de las fases da $n^l(0{,}133) = (16{,}66 \text{ mol} - n^l)0{,}106$ y $n^l = 7{,}3_9$ mol. Luego $n_B^l = x_B^l n^l$ = etc.

EJERCICIO. Si el sistema de la Figura 12.10 contiene 0,400 moles de B y 0,600 moles de C y están a una presión P_F, calcule el número de moles de B presentes en cada fase. (*Respuesta*: $n_B^l = 0{,}24_8$, $n_B^v = 0{,}15_2$.)

Disolución ideal a presión constante. Vamos a considerar el diagrama de fases líquido-vapor a presión constante de dos líquidos que forman una disolución ideal. El tratamiento es bastante parecido al caso de temperatura constante que acabamos de tratar de forma detallada e incluso algo repetitiva, por lo que podemos ser más breves ahora. Representamos gráficamente T frente a x_B, la fracción molar global de uno de los componentes. Este diagrama de fases se encuentra en la Figura 12.12.

T_C^* y T_B^* son los puntos de ebullición normal de los líquidos C y B puros, suponiendo que la presión es constante e igual a 1 atm. La curva inferior nos da T en función de x_B^l (o viceversa) para un sistema con una fase líquida y otra vapor en equilibrio y es la curva del punto de ebullición de la disolución ideal. La curva superior da T en función de x_B^v (o viceversa) para un sistema en el que existe un equilibrio líquido-vapor. La curva del vapor se encuentra por encima de la curva del líquido en el diagrama de T frente a x_B, pero está por debajo de la curva del líquido en el diagrama de P frente a x_B (Fig. 12.10). Esto es evidente, ya que la fase vapor está favorecida por una T elevada y una P baja.

Si trazamos una línea de conjunción horizontal a través del ancho de la región $l + v$, los extremos de la línea de conjunción dan las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio a la temperatura de la línea de conjunción y a la presión constante de la Figura 12.12. Por ejemplo, la línea LQ es la línea de conjunción a la temperatura T_1, y las composiciones del líquido y del vapor en equilibrio a T_1 y a la presión del diagrama son x_B' y $x_{B,1}$.

Si se calienta isobáricamente un sistema cerrado de composición x_B', el vapor aparece por primera vez en el punto L. Conforme aumenta la temperatura y se va

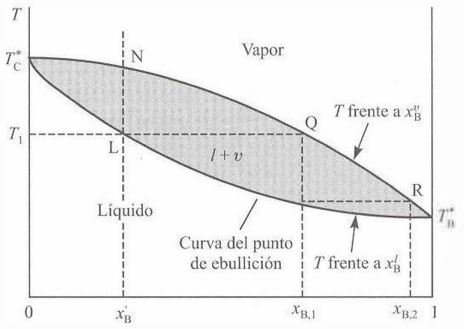


FIGURA 12.12
Diagrama de fases líquido-vapor de temperatura frente a composición para una disolución ideal a presión constante. T_B^* y T_C^* son los puntos de ebullición de B puro y C puro a la presión del diagrama.

vaporizando más líquido, éste se va enriqueciendo en el componente C, menos volátil y con mayor punto de ebullición. Finalmente, se alcanza el punto N, donde se vaporiza la última gota de líquido.

El vapor que aparece en primer lugar cuando se vaporiza una disolución de composición x_B^l tiene una fracción molar x_B^v dada por el punto Q. Si se extrae este vapor del sistema y se condensa, obtenemos un líquido de composición $x_{B,1}$. La vaporización de este líquido da lugar a vapor de composición inicial $x_{B,2}$ (punto R). Por lo tanto, condensando y revaporizando la mezcla de forma sucesiva, podemos llegar a separar C de B. Este procedimiento se denomina *destilación fraccionada*. Se obtiene el máximo enriquecimiento en B recogiendo únicamente la primera porción de vapor que aparece. Este grado máximo de enriquecimiento para cualquiera de los pasos de la destilación se dice que representa un *plato teórico*. Al construir una columna de destilación, lo que se obtiene es un gran número de condensaciones y revaporizaciones sucesivas, con lo que resulta una columna con varios platos teóricos. Las columnas industriales de destilación tienen hasta 75 m (250 pies) de alto y pueden tener cientos de platos teóricos.

¿Cómo se han dibujado las dos curvas de la Figura 12.12? Partimos de $P_B^*(T)$ y $P_C^*(T)$, las presiones de vapor de los líquidos B y C puros que se conocen en función de la temperatura. Sea $P^\#$ el valor constante de la presión. Tenemos $P^\# = P_B + P_C$, siendo P_B y P_C las presiones parciales de B y de C en el vapor. La ley de Raoult dice $P^\# = x_B^l P_B^*(T) + (1 - x_B^l)P_C^*(T)$, y

$$x_B^l = \frac{P^\# - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)} \qquad \text{disolución ideal} \tag{12.43}$$

Como P_B^* y P_C^* son funciones conocidas de T, podemos utilizar (12.43) para calcular x_B^l a cualquier T dada y de este modo dibujar la curva inferior (la del líquido). Para representar la curva del vapor utilizamos $x_B^v = P_B/P^\# = x_B^l P_B^*/P^\#$; la sustitución de (12.43) da

$$x_B^v = \frac{P_B^*(T)}{P^\#} \frac{P^\# - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)} \qquad \text{disolución ideal} \tag{12.44}$$

que es la ecuación que buscábamos para x_B^v en función de T. Obsérvese que (12.43) y (12.44) son las mismas ecuaciones que (12.37) y (12.38), con la excepción de que P es ahora constante e igual a $P^\#$, mientras que T se considera una variable.

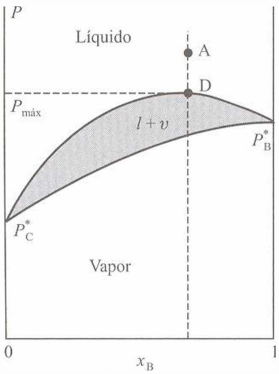


FIGURA 12.13
Diagrama de fases incorrecto líquido-vapor de presión frente a composición con un máximo.

Disoluciones no ideales. Después de haber estudiado el equilibrio líquido-vapor para las disoluciones ideales, vamos a considerar ahora las disoluciones no ideales. Los diagramas de fase líquido-vapor de los sistemas no ideales se obtienen midiendo la presión y la composición del vapor en equilibrio con un líquido de composición conocida. Si la disolución es sólo ligeramente no ideal, las curvas se parecen a las de las disoluciones ideales. Si, por el contrario, la disolución presenta una desviación tan considerable del comportamiento ideal como para que exista un máximo o un mínimo en la curva de P frente a x_B^l (como en la Figura 9.21), se produce la aparición de un fenómeno nuevo.

Supongamos que el sistema muestra un máximo en la curva P frente a x_B^l, que es la curva superior en el diagrama de fases P frente a x_B. ¿Qué forma tiene la curva inferior (la curva del vapor)? Imaginemos que el diagrama de fases es como el de la Figura 12.13. Sea el punto D de la Figura 12.13 el máximo de la

curva del líquido. Si partimos del punto A en un sistema cerrado y reducimos isotérmicamente la presión, alcanzaremos el punto D, donde el líquido empieza a vaporizarse. ¿Cuál es la composición del primer vapor que aparece? Para responder a esta pregunta necesitamos el valor de x'_B que corresponde a la presión del punto D (representada mediante $P_{máx}$ en la Figura 12.13.) Sin embargo, no existe ningún punto de la curva de vapor (la curva inferior) de la Figura 12.13 que tenga una presión $P_{máx}$. Por lo tanto, el diagrama de fases no puede ser como el de la Figura 12.13. La única forma (consistente con la necesidad de que la fase vapor esté favorecida por presiones bajas, y por lo tanto se encuentre siempre por debajo de la curva del líquido) de dibujar el diagrama de fases para que exista un punto en la curva del vapor con presión $P_{máx}$ es hacer que la curva del vapor esté en contacto con la curva del líquido para $P_{máx}$, como se muestra en la Figura 12.14*a*.

¿Qué forma tiene el diagrama de fases de T frente a x_B que corresponde a la Figura 12.14*a*? Sea T' la temperatura a la que se ha representado la Figura 12.14*a*, y sea $x'_{B,l}$ el valor de x_B que corresponde a $P_{máx}$. Si P es constante e igual a $P_{máx}$, el líquido con x'_B igual a $x_{B,l}$ hervirá a la temperatura T'. Sin embargo, el líquido con x'_B menor o mayor que $x_{B,l}$ no tendrá una presión de vapor suficientemente elevada como para hervir a T', y hervirá a temperaturas superiores. Por consiguiente, un máximo en el diagrama de fases de P-x_B corresponde a un mínimo en el diagrama T-x_B. El diagrama de fases de T frente a x_B tendrá entonces la forma de la Figura 12.14b.

Supongamos que el mínimo de la Figura 12.14*b* aparece a la composición x'_B. (Si el valor constante de P en la Figura 12.14*b* es igual a $P_{máx}$ de la Figura 12.14*a*, entonces x'_B en la Figura 12.14*b* es igual a $x_{B,l}$ de la Figura 12.14*a*. Normalmente, P se mantiene constante a 1 atm, por lo que x'_B y $x_{B,l}$ suelen ser diferentes.) Cuando hierve un líquido de composición x'_B da lugar a un vapor con la misma composición del líquido. Como la vaporización no modifica la composición del líquido, la muestra completa del líquido hervirá a temperatura constante. Esta disolución de punto de ebullición constante se denomina un **azeótropo.** El comportamiento de una disolución azeotrópica en la ebullición es semejante al de un compuesto puro, en contraste con la mayoría de las disoluciones de líquidos, que hierven a lo largo de un intervalo de temperaturas. Sin embargo, como la composición de un azeótropo depende de la presión, una mezcla que exhibe comportamiento azeotrópico a una presión hervirá a lo largo de un intervalo de temperaturas a una P diferente. Por lo tanto, se puede distinguir un azeótropo de un compuesto puro.

Si se dibujan en la Figura 12.14*b* segmentos semejantes a los de la Figura 12.12, podemos apreciar que la destilación fraccionada de dos sustancias que

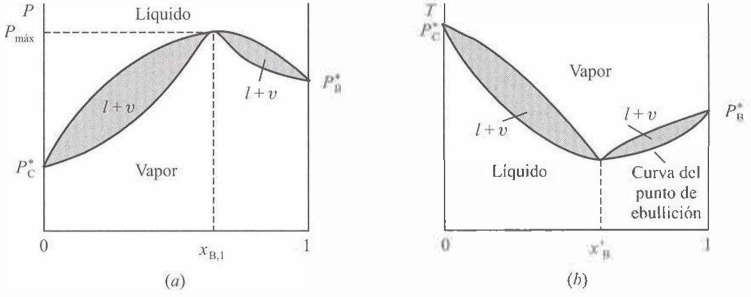


FIGURA 12.14
(*a*) Diagrama de fases líquido-vapor de presión frente a composición con un máximo. (*b*) El correspondiente diagrama de temperatura frente a composición.

forman un azeótropo conduce a la separación bien de la sustancia B pura y el azeótropo (si $x_B^l > x_B^v$) o bien de C puro y el azeótropo (si $x_B^l < x_B^v$). Un diagrama de fases líquido-vapor con un azeótropo se parece a dos diagramas líquido-vapor no azeotrópicos colocados uno junto al otro.

El azeótropo más conocido es el que forman el agua y el etanol. A 1 atm, la composición azeotrópica es del 96 % en peso de C_2H_5OH (grado alcohólico 192); el punto de ebullición es 78,2 °C, que está por debajo de los puntos de ebullición normales del agua y del etanol. No se puede preparar etanol absoluto (100 %) por destilación de una disolución acuosa de etanol a 1 atm.

Los azeótropos conocidos se encuentran tabulados en L. H. Horsley, Azeotropic Data In, *Adv. Chem. Ser.* 116, American Chemical Society, 1973. Aproximadamente la mitad de los sistemas binarios estudiados muestran azeótropos.

La Figura 12.12 muestra que cuando no se forma un azeótropo, el vapor que se encuentra en equilibrio con un líquido es siempre más rico en el componente de menor punto de ebullición (el más volátil) que el líquido. Por el contrario, cuando se forma un azeótropo con un mínimo en el punto de ebullición, la Figura 12.14*b* demuestra que para algunas composiciones del líquido, el vapor es más rico en el componente de mayor punto de ebullición.

Para una desviación negativa de la ley de Raoult de magnitud suficiente como para dar lugar a un mínimo en la curva de P frente x_B^l, obtenemos un máximo en el diagrama de fases T-x_B y un azeótropo con un máximo en el punto de ebullición.

Si la desviación positiva de la idealidad es lo suficientemente grande, los dos líquidos pueden ser sólo parcialmente miscibles entre sí. El equilibrio líquido-líquido entre líquidos parcialmente miscibles se trata en la Sección 12.7; el equilibrio líquido-vapor para este caso se considera en el Problema 12.67.

La Figura 12.15 resume los puntos claves sobre las líneas de conjunción. Los principios que se ilustran en esta figura también se aplican en los diagramas de fases binarios en secciones posteriores de este capítulo. Todos los puntos entre J y K sobre la línea de conjunción corresponden a estados con el mismo valor de x_B^α y el mismo de x_B^β.

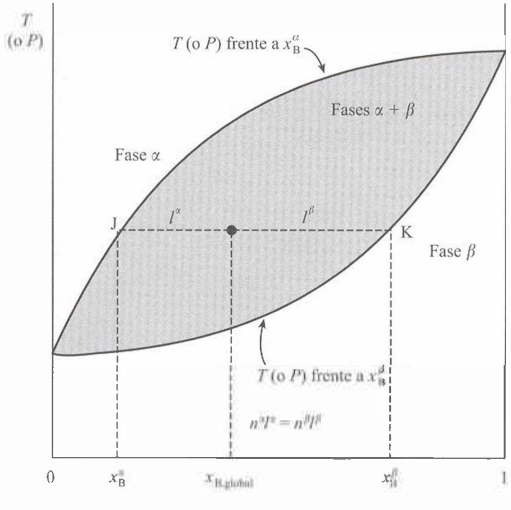


FIGURA 12.15
Para un sistema de dos componentes bifásico, la fracción molar global $x_{B,global}$ de B en el sistema viene dada por la localización del punto que describe el estado del sistema en la línea de conjunción. Las fracciones molares x_B^α y x_B^β, de B en cada fase vienen dadas por los extremos de la línea de conjunción. La regla de la palanca $n^\alpha l^\alpha = n^\beta l^\beta$ da la relación de moles totales de cada fase n^α/n^β.

EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS CON DOS COMPONENTES

Siempre que se agitan cantidades arbitrarias de etanol y agua en un embudo de separación a temperatura ambiente, se obtiene un sistema de una sola fase líquida. El etanol y el agua son solubles en cualquier proporción, lo que se denomina como **totalmente miscibles**. Cuando se agitan cantidades aproximadamente iguales de 1-butanol y agua a temperatura ambiente, se obtiene un sistema formado por dos fases líquidas: una de ellas es agua con una pequeña cantidad de 1-butanol disuelto, y la otra es 1-butanol con una pequeña cantidad de agua disuelta. Estos dos líquidos son **parcialmente miscibles**, lo que significa que cada uno se disuelve en el otro hasta alcanzar un límite máximo.

Cuando P se mantiene constante (normalmente a 1 atm), la forma más corriente de diagrama de fases líquido-líquido de T frente a x_B para dos líquidos parcialmente miscibles B y C es semejante a la de la Figura 12.16. Para comprender este diagrama, imaginemos que partimos de líquido C puro y añadimos líquido B de forma gradual, manteniendo constante la temperatura en el valor T_1. El sistema se encuentra inicialmente en el punto F (C puro) y se desplaza horizontalmente hacia la derecha. A lo largo de FG existe una sola fase, una disolución diluida del soluto B en el disolvente C. En el punto G se alcanza la solubilidad máxima del líquido B en el líquido C a T_1. Por lo tanto, la adición de más B da lugar a la aparición de un sistema bifásico para todos los puntos entre G y E: la fase 1 es una disolución saturada de B en C cuya composición es $x_{B,1}$; la fase 2 es una disolución saturada de C en B y su composición es $x_{B,2}$. La composición global del sistema bifásico en un punto cualquiera D es $x_{B,3}$. Las cantidades relativas de las dos fases que se encuentran presentes en el equilibrio vienen dadas por la regla de la palanca. En el punto D hay más cantidad de la fase 1 que de la fase 2. Si se sigue añadiendo más líquido B, la composición global termina por alcanzar el punto E. En el punto E existe exactamente la cantidad de B necesaria como para permitir que todo C se disuelva en B, formando una disolución saturada de C en B. Por lo tanto, en E el sistema pasa de nuevo a ser una sola fase. Desde E hasta H, lo único que hacemos es diluir la disolución de C en B. Para alcanzar en realidad el punto H sería necesario añadir una cantidad infinita de B.

Con dos componentes y dos fases en equilibrio, el número de grados de libertad es 2. Sin embargo, como tanto P como T permanecen constantes a lo largo de

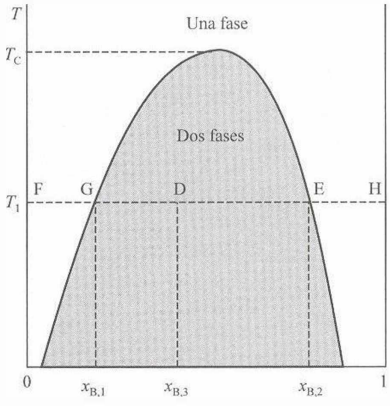


FIGURA 12.16
Diagrama de fases líquido-líquido de temperatura frente a composición para dos líquidos parcialmente miscibles. P se mantiene constante.

la línea GE, f es cero en GE. Dos puntos que se encuentren sobre GE tienen valores idénticos para las variables intensivas P, T, $x_{C,1}$, $x_{B,1}$, $x_{C,2}$ y $x_{B,2}$.

Cuando aumenta la temperatura, la zona de inmiscibilidad líquido-líquido disminuye, hasta que se anula al alcanzar T_c (la **temperatura crítica de la disolución**). Por encima de T_c, los líquidos son completamente miscibles. El punto crítico que se encuentra en el máximo de la región de dos fases de la Figura 12.16 es semejante al punto crítico líquido-vapor de una sustancia pura, que se trató en la Sección 8.3. En ambos casos, al acercarnos al punto crítico, las propiedades de las dos fases en equilibrio van siendo cada vez más parecidas, hasta que en el punto crítico las dos fases se hacen idénticas, resultando un sistema con una sola fase.

Para determinados pares de líquidos, una disminución de la temperatura conduce a una mayor miscibilidad, y el diagrama líquido-líquido es semejante al de la Figura 12.17*a*. Un ejemplo es el sistema agua-trietilamina. En contadas ocasiones, el sistema muestra una combinación de los comportamientos que caracterizan las Figuras 12.16 y 12.17*a*, resultando un diagrama de fases parecido al de la Figura 12.17*b*. Sistemas como éstos tienen temperaturas críticas inferiores y superiores de disolución. Ejemplos son los sistemas nicotina-agua y *m*-toluidina-glicerol. Las temperaturas críticas inferiores de las disoluciones de la Figura 12.17 se deben al incremento que se produce en la proporción de enlaces de hidrógeno entre el agua y el grupo amino a medida que T disminuye; véase J. S. Walker y C. A. Vause, *Scientific American,* mayo 1987, pág. 98.

Las regiones bifásicas de las Figuras 12.16 y 12.17 se denominan **lagunas de miscibilidad**.

Aunque se suele afirmar que los gases son miscibles en todas proporciones, existen en realidad varios casos en los que se conocen lagunas de miscibilidad gas-gas. Son ejemplos los sistemas como CO_2—H_2O, NH_3—CH_4 y He—Xe. Estas lagunas aparecen a temperaturas superiores a la temperatura crítica de ambos componentes, por lo que la aplicación de la terminología convencional de la Sección 8.3 implica la existencia de dos gases. La mayoría de estas lagunas se encuentran a presiones considerables y a densidades próximas a las de un líquido; sin embargo, el sistema *n*-butano-helio muestra una laguna de miscibilidad a presiones tan sólo de 40 atm. Véase R. P. Gordon, *J. Chem. Educ.,* **49**, 249 (1972).

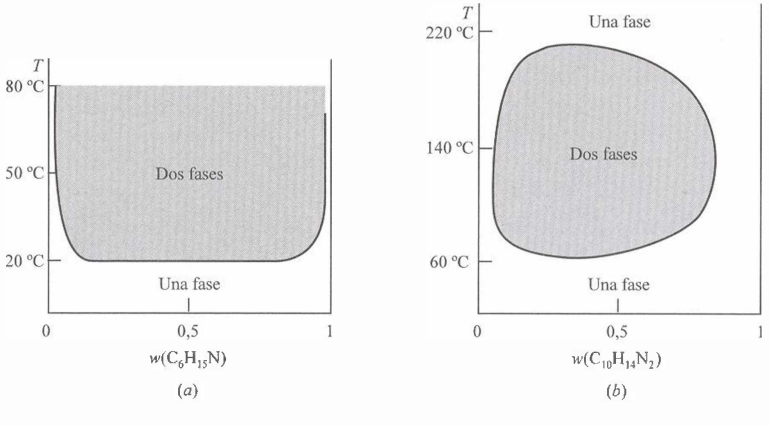


FIGURA 12.17
Diagrama de fases líquido-líquido de temperatura frente a composición para los sistemas (*a*) agua-trietilamina; (*b*) agua-nicotina. El eje horizontal es la fracción en peso del líquido orgánico. En (*b*), la presión del sistema es igual a la presión de vapor de la(s) disolucion(es), por lo que no es constante.

EJEMPLO 12.5

Composición de las fases en la zona de dos fases

La Figura 12.18 muestra el diagrama de fases líquido-líquido para el agua (A) y 1-butanol (B) a la presión de vapor del sistema. Calcule el número de moles de cada sustancia en cada fase si 4,0 moles de A y 1,0 moles de B se mezclan a 30 °C.

La fracción global x_B es (1,0 moles)/(5,0 moles) = 0,20. A 30 °C, el punto $x_B = 0{,}20$ pertenece a la región bifásica. Si se dibuja una línea de conjunción a 30 °C a través de la anchura de la zona bifásica, se obtiene la línea RS. Sean α y β las fases presentes. El punto R se encuentra en $x_B^\alpha = 0{,}02$. El punto S se encuentra en $x_B^\beta = 0{,}48$. Se tiene

$$n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta = x_B^\alpha n^\alpha + x_B^\beta n^\beta$$

$$1{,}0 \text{ mol} = 0{,}02n^\alpha + 0{,}48(5{,}0 - n^\alpha)$$

$$n^\alpha = 3{,}04 \text{ moles}, \qquad n^\beta = 5{,}00 \text{ moles} - 3{,}04 \text{ moles} = 1{,}9_6 \text{ moles}$$

$$n_B^\alpha = x_B^\alpha n^\alpha = 0{,}02(3{,}0_4 \text{ moles}) = 0{,}06 \text{ moles}$$

$$n_B^\beta = 0{,}48(1{,}9_6 \text{ moles}) = 0{,}94 \text{ moles}$$

$$n_A^\alpha = n^\alpha - n_B^\alpha = 3{,}0_4 \text{ moles} - 0{,}06 \text{ moles} = 2{,}9_8 \text{ moles}$$

$$n_A^\beta = n_A - n_A^\alpha = (4{,}0 - 2{,}9_8) \text{ moles} = 1{,}0_2 \text{ moles}$$

De forma alternativa, se puede usar la ley de la palanca.

EJERCICIO. Resuelva este problema haciendo uso de la ley de la palanca.

EJERCICIO. Repita este ejemplo para 3,0 moles de A y 1,0 moles de B mezclados a 90 °C. (*Respuesta*: $n_A^\alpha = 1{,}3$ moles, $n_B^\alpha = 0{,}02_6$ moles, $n_A^\beta = 1{,}7$ moles, $n_B^\beta = 0{,}98$ moles.)

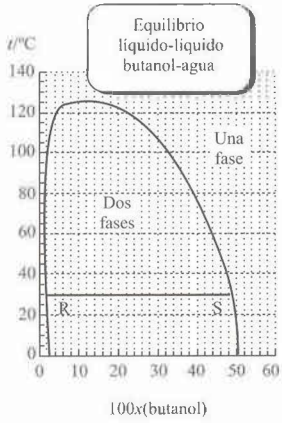


FIGURA 12.18
Diagrama de fases líquido-líquido del sistema butanol-agua a 1 atm.

Coeficientes de reparto. Supongamos que los disolventes A y B son parcialmente miscibles a la temperatura T y cuando se mezcla a esa T se forman las fases α (una disolución diluida de B en disolvente A) y β (una disolución diluida de A en disolvente B). Si añadimos un soluto i al sistema, éste se distribuirá entre las fases α y β para que se satisfaga $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Usando la escala de concentraciones, tenemos [Ec. (10.29)]

$$\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} + RT \ln(\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / c^\circ) = \mu_{c,i}^{\circ,\beta} + RT \ln(\gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta / c^\circ)$$

$$\ln(\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / \gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta) = -(\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} - \mu_{c,i}^{\circ,\beta})/RT$$

$$K_{AB,i} \equiv \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = \frac{\gamma_{c,i}^\beta}{\gamma_{c,i}^\alpha} \exp[-(\mu_{c,i}^{\circ,\alpha} - \mu_{c,i}^{\circ,\beta})/RT] \qquad (12.45)$$

La magnitud $K_{AB,i} \equiv c_i^\alpha / c_i^\beta$ es el **coeficiente de reparto** (o **coeficiente de distribución**) del soluto i para los disolventes A y B. (Recuerde las extracciones hechas con el embudo de decantación en el laboratorio de química orgánica.) $K_{AB,i}$ no es exactamente igual a la razón de solubilidades de i en A y B, puesto que las fases α y β no son A puro y B puro. La exponencial en (12.45) es una función de T, y

aunque muy débilmente, también de P. La ecuación anterior (12.45) es la relación $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ para la «reacción» $i(\beta) \longrightarrow i(\alpha)$.

Cuando cambia la cantidad de i en las fases α y β, cambia la razón de los coeficientes de actividad en (12.45), y cambian también las concentraciones de B en la fase α y la de A en la fase β (véase Sección 12.12). Por esto, $K_{AB,i}$ depende de cuánta cantidad de i fue añadida al sistema y no es una verdadera constante a T y P fijas, a menos que α y β sean disoluciones diluidas ideales. El valor de $K_{AB,i}$ tabulado en la literatura es el valor que corresponde a disoluciones muy diluidas de i en α y β, donde los coeficientes de actividad están muy próximos a 1 y las composiciones de las fases α y β están muy cerca de las que tendrían en ausencia del soluto i.

El **coeficiente de reparto del sistema octanol/agua** K_{ow}* de un soluto entre las fases formadas por 1-octanol y agua es c^{oct}/c^{agua}, donde oct indica la fase rica en octanol. K_{ow} es ampliamente usado en estudios medioambientales y farmacéuticos como una medida de cómo se distribuye una sustancia entre una fase orgánica y otra acuosa. El diagrama de fases líquido-líquido de octanol-agua se asemeja a la de la Figura 12.18; a 25 °C, las fases en equilibrio tienen $x^{\alpha}_{octanol} = 0{,}793$ y $x^{\beta}_{H_2O} = 0{,}993$.

Un producto farmacéutico con un K_{ow} demasiado alto tenderá a acumularse en el tejido adiposo del cuerpo y puede que no alcance el blanco propuesto. Un producto farmacéutico con un K_{ow} demasiado bajo no atravesará fácilmente las membranas celulares (que son de tipo lípido).

Peces que habitan en aguas contaminadas podrían contener concentraciones de un contaminante, tal como el DDT, cientos de veces la concentración de éste en el agua, debido a la alta solubilidad del contaminante en el tejido graso del pez. Se define el *factor de bioconcentración* BCF por la relación de concentraciones en equilibrio: $BCF \equiv c_{organismo}/c_{agua}$. La medida de un BCF (variable según la especie de pez) lleva tiempo y es costosa (30.000 $); se puede estimar el BCF de un componente orgánico de baja polaridad a partir de K_{ow} usando $\log_{10} BCF \approx$ $\approx \log_{10} K_{ow} - 1{,}32$ si $1{,}5 < \log K_{ow} < 6{,}5$ [D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 274 (1982); para ecuaciones mejores, véase W. M. Meylan et al., *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 664 (1999)]. También se pueden correlacionar altos valores de K_{ow} con altos valores de absorción preferencial de contaminantes orgánicos del suelo. Las sustancias de mayor importancia en el suelo que absorben contaminantes orgánicos son mezclas de compuestos orgánicos.

12.8

EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

A continuación vamos a tratar los diagramas binarios sólido-líquido. El efecto de la presión sobre los sólidos y líquidos es pequeño, y a menos que se esté interesado en los fenómenos que ocurren a presiones elevadas, normalmente se mantiene P constante a 1 atm y se estudia el diagrama de fases sólido-líquido T-x_B.

Miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida. Sean C y B dos sustancias miscibles en todas proporciones en la fase líquida y completamente inmiscibles en fase sólida. La mezcla de cantidades arbitrarias de los líquidos B y C da lugar a un sistema monofásico que es una disolución de B y C. Como los sólidos B y C

* Se mantiene la nomenclatura inglesa para facilitar la consulta de tablas (*N. del t.*).

son completamente insolubles entre sí, al disminuir la temperatura de la disolución líquida los componentes puros B o C se congelarán, abandonando la disolución.

La forma más corriente del diagrama de fases sólido-líquido en estas condiciones se muestra en la Figura 12.19. T_B^* y T_C^* son los puntos de congelación de B puro y de C puro.

El origen de las distintas regiones de este diagrama es el siguiente. En el límite de baja temperatura, existe una mezcla bifásica del sólido B puro y el sólido C puro, ya que los sólidos son inmiscibles. En el límite de T-elevada, existe una única fase formada por la disolución líquida de B y C, ya que los líquidos son miscibles. Consideremos entonces el enfriamiento de una disolución de B y C cuya concentración x_B^l sea próxima a 1 (el lado derecho del diagrama). Llegaremos a alcanzar una temperatura en la que el disolvente B empieza a congelarse, dando lugar a una región de dos fases con B sólido en equilibrio con una disolución líquida de B y C. La curva DE da, por lo tanto, el descenso del punto de congelación de B debido a la presencia del soluto C. De forma semejante, si enfriamos una disolución líquida de B y C con x_C^l próximo a 1 (lado izquierdo del diagrama), hacemos que la sustancia C pura se congele, por lo que AFGE corresponde a la curva del descenso del punto de congelación de C debido al soluto B. Si enfriamos una mezcla bifásica formada por la disolución y cualquiera de los sólidos, la disolución terminará por congelarse totalmente, dando una mezcla de sólido B y sólido C.

Las dos curvas del punto de congelación se cortan en el punto E. Para una disolución con x_B^l a la izquierda de E, se congelará el sólido C cuando T disminuye. Si x_B^l se encuentra a la derecha de E, será el sólido B el que se congele. Para los valores de T y x_B^l correspondientes al punto E, los potenciales químicos de B y C en la disolución son iguales a los potenciales químicos de los sólidos B y C puros, respectivamente, y tanto B como C se congelan cuando se enfría una disolución con la composición eutéctica x_B'''. El punto E es el **punto eutéctico** (del griego *eutektos*, «que funde con facilidad»).

La ecuación de la curva DE con x_B muy próximo a 1 se puede calcular a partir de la ecuación de una disolución diluida ideal (12.14) sustituyendo A y B por B y C, respectivamente. De forma análoga, la parte de la curva AFGE con x_B muy próximo a 0 (y por tanto x_C muy próximo a 1) se puede calcular a partir de

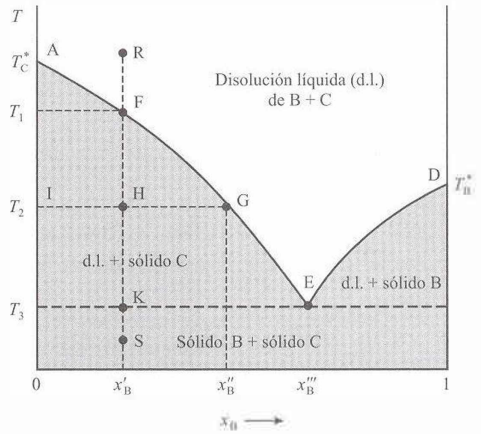


FIGURA 12.19
Diagrama de fases sólido-líquido cuando existe miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida. P se mantiene constante.

(12.14), intercambiando los índices A y B por C y B, respectivamente. Lejos de los extremos de estas líneas, se aplica la Ecuación (12.7) con A sustituido por B o C. Esta ecuación exacta es difícil de utilizar para calcular el punto de congelación T_f en función de x_B o x_C. Para tener una idea aproximada de la forma de las curvas DE y AE, despreciamos la dependencia con la temperatura de $\Delta_{fus}H_{m,B}$ y $\Delta_{fus}H_{m,C}$, y consideramos que γ_B y γ_C son iguales a 1 en todo el intervalo de composiciones de la disolución (esta aproximación suele resultar bastante pobre). Por lo tanto, una ecuación bastante aproximada para la curva DE es

$$R \ln x_B \approx \Delta_{fus}H_{m,B}\left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T}\right) \qquad \text{para DE} \qquad (12.46)$$

La ecuación aproximada para AE se obtiene sustituyendo B por C en (12.46).

Suponer que partimos del punto R de la Figura 12.19 y enfriamos isobáricamente una disolución líquida de B y C de composición x'_B. La composición global del sistema cerrado permanece constante a x'_B y descendemos verticalmente a partir del punto R. Cuando T alcanza T_1, empieza a aparecer el sólido C congelado y separado de la disolución. Al congelarse C, el valor de x'_B aumenta y (como B es ahora el soluto) el punto de congelación disminuye aún más. De esta manera, para congelar más disolvente (C), debemos disminuir más la temperatura, A una temperatura típica T_2, existe un equilibrio entre una disolución cuya composición viene dada por el punto G como x''_B y el sólido C, cuya composición viene dada por el punto I, ya que $x_B = 0$. Una vez más, los extremos de la línea de conjunción (GHI) proporcionan las composiciones de las dos fases en equilibrio. La regla de la palanca establece $n^s_C\overline{HI} = (n^l_B + n^l_C)\overline{HG}$, donde n^s_C es el número de moles de C sólido en equilibrio con una disolución de n^l_B moles de B y n^l_C moles de C. En el punto F, la regla de la palanca da $n^s_C = 0$. A medida que T desciende a lo largo de la línea FHK, la distancia horizontal a la línea AFGE aumenta, indicando un aumento de n^s_C.

Si T continúa disminuyendo, se alcanza finalmente la **temperatura eutéctica** T_3 en el punto K. En este punto, la disolución tiene una composición x'''_B (punto E), y tanto el sólido C como el sólido B se congelan, ya que ambos sólidos se congelan cuando se enfría una disolución de composición eutéctica. Las cantidades relativas de B y C que se congelan en el punto E corresponden a la composición eutéctica x'''_B, y el resto de la disolución se congela a la temperatura T_3 sin más cambios en la composición. En el punto K existen tres fases en equilibrio (disolución, sólido B y sólido C), por lo que no se puede aplicar la regla de la palanca (12.41). Con tres fases, tenemos $f = 2 - 3 + 2 = 1$ grado de libertad; este grado de libertad ha sido eliminado al especificar que P es constante e igual a 1 atm. Por lo tanto, no existen grados de libertad para el sistema trifásico y la temperatura debe permanecer constante en T_3 hasta que toda la disolución se haya congelado y el número de fases se reduzca a 2. Por debajo de T_3, lo único que hacemos es enfriar una mezcla de sólido B y sólido C. Los extremos de la línea de conjunción horizontal dibujada en el punto S se encuentran situados en $x_B = 0$ y $x_B = 1$, que son las composiciones de las fases [C(s) puro y B(s) puro] presentes en el punto S.

Si se invierte el proceso y partimos del punto S con el sólido B y el sólido C, el primer líquido que se forma tendrá la composición eutéctica x'''_B. El sistema se mantendrá en el punto K hasta que se haya fundido todo B, junto a la cantidad suficiente de C para formar una disolución de composición eutéctica. A continuación, el sólido C restante funde a lo largo de un intervalo de temperaturas desde

T_3 hasta T_1. (La constancia del punto de fusión es una prueba que emplean los químicos orgánicos para comprobar la pureza de un compuesto.) Una mezcla sólida que posea la composición eutéctica fundirá completamente a una sola temperatura (T_3). Una disolución de B y C que tiene la composición eutéctica congela en toda su extensión a una temperatura (T_3), dando lugar a una mezcla eutéctica de los sólidos B y C. Sin embargo, una mezcla eutéctica no es un compuesto. Su examen microscópico demuestra que el sólido eutéctico es una mezcla íntima de cristales de B y cristales de C.

Los sistemas que presentan un diagrama de fases sólido-líquido como el de la Figura 12.19 se denominan *sistemas eutécticos simples*. Entre ellos se encuentran los sistemas Pb-Sb, benceno-naftaleno, Si-Al, KCl-AgCl, Bi-Cd, C_6H_6-CH_3Cl y cloroformo-anilina.

Disoluciones sólidas. Ciertos pares de sustancias forman disoluciones sólidas. En una disolución sólida de B y C no existen cristales individuales de B o de C. Por el contrario, las moléculas, átomos o iones se mezclan unos con otros a nivel molecular, y la composición de la disolución se puede modificar de forma continua a lo largo de un cierto intervalo. Se pueden preparar las disoluciones sólidas condensando un vapor de B y C o por enfriamiento de una disolución líquida de B y C. Dos sólidos pueden ser completamente miscibles, parcialmente miscibles o completamente inmiscibles.

En una disolución sólida *intersticial,* las moléculas o átomos de B (que deben ser pequeños) ocupan los intersticios (huecos) de la estructura cristalina de la sustancia C. Por ejemplo, el acero es una disolución en la cual los átomos de carbono ocupan los intersticios de la estructura cristalina del Fe. En una disolución sólida *sustitucional,* las moléculas, átomos o iones de B sustituyen a aquellos de C en posiciones aleatorias de la estructura cristalina. Ejemplos son, entre otros, los sistemas Cu-Ni, Na_2CO_3-K_2CO_3 y *p*-diclorobenceno-*p*-dibromobenceno. Los sólidos sustitucionales están formados por sustancias con átomos, moléculas o iones de forma y estructura similares.

El análisis de los óxidos o los sulfuros de los metales de transición muestra con frecuencia una violación aparente de la ley de las proporciones definidas. Por ejemplo, el ZnO suele tener una relación molar Zn/O ligeramente mayor que 1. La explicación es que el «óxido de cinc» es en realidad una disolución sólida intersticial de Zn en ZnO.

Miscibilidad en fase líquida y en fase sólida. Algunos pares de sustancias son completamente miscibles en fase sólida. Son ejemplos los sistemas Cu-Ni, Sb-Bi, Pd-Ni, KNO_3-$NaNO_3$ y *d*-carvoxima-*l*-carvoxima. Cuando existe miscibilidad completa tanto en fase líquida como en la sólida, el diagrama de fases binario T-x_B puede ser como el de la Figura 12.20, que corresponde al sistema Cu-Ni.

Si se enfría un fundido de Cu y Ni de composición arbitraria, empieza a congelarse una disolución sólida; esta disolución sólida es más rica en Ni que la disolución líquida. A medida que el sistema bifásico del sólido y el fundido se sigue enfriando, la fracción molar del Ni disminuye tanto en la disolución sólida como en el fundido líquido. Finalmente, se forma una disolución sólida con la misma composición que tenía el fundido líquido de partida.

Es importante destacar que el punto de congelación del Cu *aumenta* debido a la presencia de cantidades pequeñas de Ni. Al tratar el descenso del punto de congelación en la Sección 12.3, supusimos inmiscibilidad en la fase sólida, por lo que sólo pasaba a fase sólida el disolvente puro. Cuando los sólidos son misci-

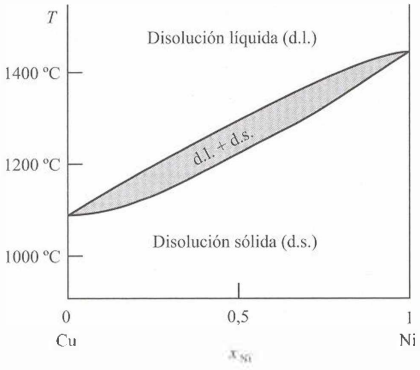


FIGURA 12.20
Diagrama de fases sólido-líquido del sistema Cu-Ni a 1 atm.

bles, el punto de congelación del componente de menor punto de fusión puede aumentar debido a la presencia del segundo componente. Una situación análoga se produce con el aumento del punto de ebullición. Cuando el soluto es no volátil, el punto de ebullición del disolvente aumenta. Sin embargo, si el soluto es más volátil que el disolvente, el punto de ebullición del disolvente puede disminuir. Obsérvese la semejanza entre los diagramas T-x_B del equilibrio sólido-líquido en las Figuras 12.20 y 12.21*a* y los diagramas T-x_B del equilibrio líquido-vapor en las Figuras 12.12 y 12.14*b*, respectivamente.

Cuando dos sólidos miscibles forman una disolución sólida aproximadamente ideal, el diagrama de fases sólido-líquido se parece al de la Figura 12.20. Sin embargo, cuando aparecen desviaciones considerables de la idealidad, el diagrama de fases sólido-líquido puede mostrar un mínimo o un máximo. La Figura 12.21*a*, correspondiente al sistema Cu-Au, presenta un mínimo. La Figura 12.21*b*, que corresponde a los isómeros ópticos *d*-carvoxima-*l*-carvoxima ($C_{10}H_{14}NOH$), presenta un máximo; en este caso, el punto de congelación de cada uno de los componentes aumenta debido a la presencia del otro. La desviación negativa tan intensa de la idealidad indica que en el estado sólido las moléculas de *d*-carvoxima prefieren asociarse con moléculas de *l*-carvoxima en lugar de hacerlo con moléculas de su propia especie.

Miscibilidad en fase líquida y miscibilidad parcial en fase sólida. Cuando B y C son totalmente miscibles en fase líquida y parcialmente miscibles en fase sólida, el diagrama T-x_B es semejante al de la Figura 12.22, que corresponde al sistema Cu-Ag.

Si se enfría un líquido fundido (disolución) de Cu y Ag con $x_{Cu} = 0{,}2$, al alcanzar el punto S empieza a separarse una fase sólida (denominada fase α), que

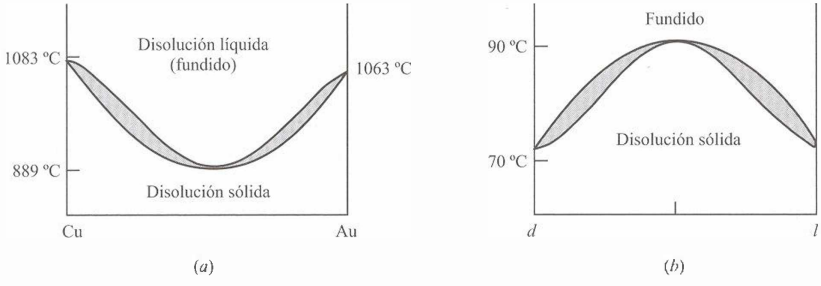


FIGURA 12.21
Diagramas de fases sólido-líquido T-x_B a 1 atm para los sistemas: (*a*) Cu-Au; (*b*) *d*-carvoxima-*l*-carvoxima.

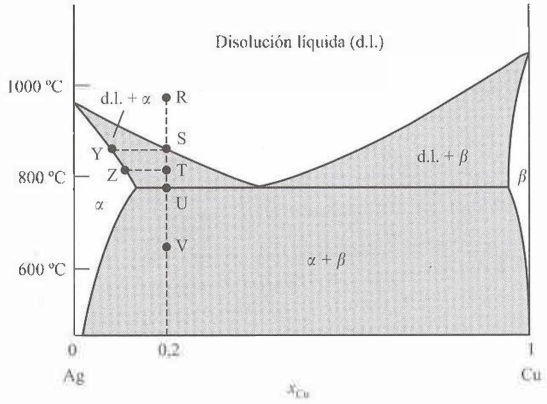


FIGURA 12.22
Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema Cu-Ag a 1 atm.

es una disolución saturada de Cu en Ag. La composición inicial de esta disolución sólida viene dada por el punto Y en el extremo de la línea de conjunción SY. Si la mezcla bifásica de la disolución líquida y la disolución sólida continúa enfriándose, aumenta el porcentaje de Cu en la disolución sólida que está en equilibrio con el fundido. En el punto U, el fundido alcanza la composición eutéctica y se congelan dos fases sólidas: la fase α (Ag sólida saturada de Cu) y la fase β (Cu sólido saturado de Ag). El examen del sólido en el punto V mostrará cristales grandes de la fase α (que se formaron antes de alcanzar el punto U) y cristalitos diminutos de las fases α y β (que se formaron en el punto U).

Un aspecto complicado lo constituye el hecho de que la difusión de las moléculas, átomos e iones a través de los sólidos es bastante lenta, por lo que es necesario que transcurra un tiempo considerable antes de que se alcance el equilibrio en una fase sólida. En el punto T, el sólido en equilibrio con el fundido presenta la composición correspondiente al punto Z, mientras que el sólido que aparece en primer lugar tiene una composición dada por el punto Y. Puede ser necesario mantener el sistema en el punto T durante un período prolongado para que la fase sólida sea homogénea, con composición Z en toda su extensión.

La velocidad de difusión en los sólidos depende de la temperatura. A temperaturas elevadas, no muy por debajo de los puntos de fusión de los sólidos, la difusión en el estado sólido suele ser lo suficientemente rápida como para que el equilibrio se pueda alcanzar en unos pocos días. A temperatura ambiente, la difusión es tan lenta que puede ser necesario que transcurran muchos años para que el sólido alcance el equilibrio. En el Parque Wright en Manhattan se encuentra la escultura *3000* A.D., obra de Terry Fugate-Wilcox. Esta obra de arte es una torre de 40 pies de altura formada por bloques alternados de Al y Mg sujetos juntos. Se supone que para el año 3000 la difusión en estado sólido habrá transformado la escultura en una aleación homogénea de ambos metales.

La región bifásica señalada como $\alpha + \beta$ en la Figura 12.22 constituye una laguna de miscibilidad (Sec. 12.7). Las zonas de dos fases α + disolución líquida y β + disolución líquida constituyen **zonas de transición de fases**. Las zonas de dos fases de las Figuras 12.10 y 12.20 ilustran el tipo más simple de zona de transición de fases. Cada una de las Figuras 12.22 y 12.14*b* muestran una zona de transición de fases con un mínimo. La Figura 12.22 presenta la intersección de una laguna de miscibilidad con una zona de transición de fases que posee un mínimo. La Figura 12.23 indica cómo podemos imaginar un diagrama de fases

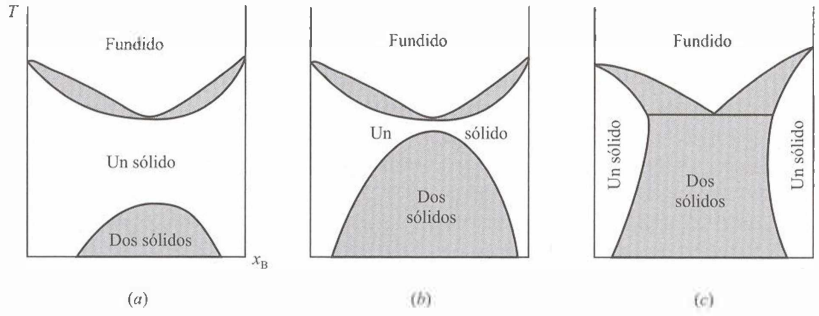


FIGURA 12.23
La laguna de miscibilidad en fase sólida se aproxima y corta en (*c*) a una zona de transición de fase sólido-líquido.

como el de la Figura 12.22 que aparece por tener una laguna de miscibilidad de fase sólida que se acerca y acaba cortando la zona de transición de fases sólido-líquido que presenta un mínimo. El diagrama de las fases condensadas del sistema Ni-Au es similar al de la Figura 12.23*b*.

Algunos diagramas de fase sólido-líquido resultan de la intersección de una laguna de miscibilidad de una fase sólida con una zona de transición de fases sólido-líquido simple como la de la Figura 12.20. El resultado da lugar a un diagrama de fases como el de la Figura 12.24. La fase α es una disolución sólida de B en la estructura cristalina de C; la fase β es una disolución sólida de C en B. Si se calienta el sólido α con composición F, empieza a fundirse en el punto G, formando una mezcla bifásica de α y una disolución líquida de composición inicial N. Sin embargo, cuando se alcanza el punto H, el resto de la fase α «funde» para formar un líquido de composición M más una fase β sólida de composición R; $\alpha(s) \rightarrow \beta(s)$ + disolución líquida. Durante esta transición, existen tres fases: α, β y el líquido, por lo que el número de grados de libertad es $f = 2 - 3 + 2 = 1$; sin embargo, como P se mantiene fija a 1 atm, el sistema posee 0 grados de libertad, y la transición desde α a β + disolución líquida tiene que ocurrir a una temperatura determinada (denominada *temperatura peritéctica*). Un calentamiento adicional posterior a la transición del punto H nos lleva en primer lugar a la región bifásica de β y la disolución líquida, y finalmente a la región de una sola fase de la disolución líquida. Una *transición de fase peritéctica* (por ejemplo, la transi-

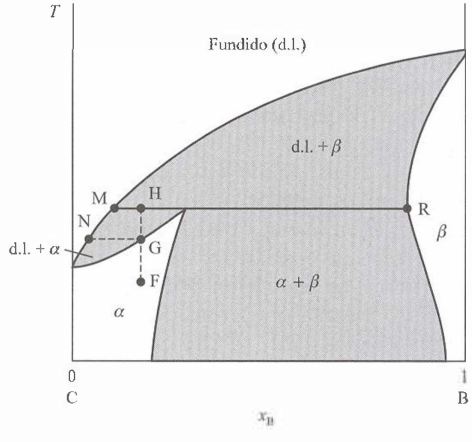


FIGURA 12.24
Diagrama de fases sólido-líquido con una temperatura peritéctica.

ción en el punto H) es aquella en la que el calentamiento transforma una fase sólida en una fase líquida más una segunda fase sólida: sólido$_1$ → líquido + + sólido$_2$. Por el contrario, en una transición de fase eutéctica, el calentamiento sigue el esquema: sólido$_1$ + sólido$_2$ → líquido.

Formación de compuestos. Miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida. Con mucha frecuencia, las sustancias B y C forman un compuesto sólido que puede existir en equilibrio con el líquido. La Figura 12.25 muestra el diagrama de fases sólido-líquido para el sistema fenol (F) y anilina (A), que forman el compuesto $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$ (FA). La fracción molar de anilina x_A del eje de abscisas se calcula suponiendo que sólo existen anilina y fenol (sin ningún compuesto de adición). Aunque el sistema tiene $c = 3$ (en vez de 2), el número de grados de libertad permanece inalterado por la formación del compuesto, ya que ahora tenemos la restricción del equilibrio, $\mu_F + \mu_A = \mu_{FA}$; por tanto, $c - r - a = c_{ind}$ en la Ecuación (7.10) es todavía 2, y el sistema es binario.

Se puede comprender la Figura 12.25 desde un punto de vista cualitativo imaginando que está formado por un diagrama eutéctico simple del fenol-FA junto a otro diagrama eutéctico simple para FA-anilina. La disolución líquida de la parte superior del diagrama es una mezcla en equilibrio de F, A y FA. Dependiendo de la composición de la disolución, se separarán fenol sólido, FA sólido o anilina sólida al enfriar, hasta que se alcance una de las dos temperaturas eutécticas, momento en el cual también congela un segundo sólido. Si se enfría una disolución con $x_A = 0{,}5$, sólo el sólido de FA puro se congela completamente en la disolución a una sola temperatura (31 °C), el punto de fusión del FA. Aunque las curvas de descenso del punto de congelación de F y de A empiecen ambas con pendiente distinta de cero, la curva de descenso del punto de congelación de FA posee pendiente nula en el punto de fusión del FA (la prueba termodinámica de este hecho viene dada en *Haase y Schönert,* pág. 101).

Como siempre, la composición de cada fase presente en una zona bifásica viene dada por los extremos de la línea de conjunción dibujada a través de la zona bifásica. Por ejemplo, una línea de conjunción (horizontal) dibujada en las regiones d.l. + FA(s) de la Figura 12.25 se extiende desde la línea vertical a $x(A) = 0{,}5$ [correspondiente a la fase FA(s)] hasta la línea curva límite entre la región d.l. + + FA(s) y la región d.l.

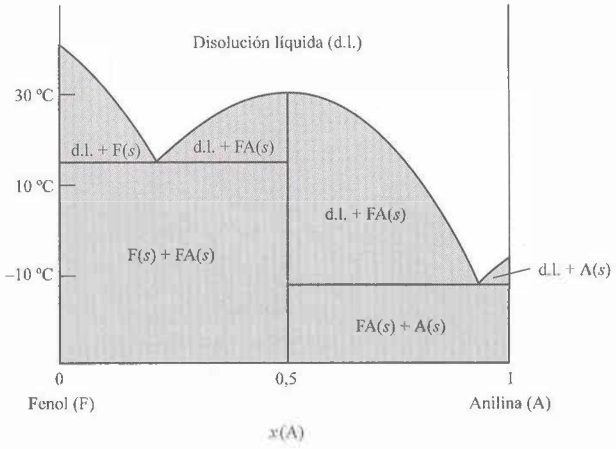


FIGURA 12.25
Diagrama de fases sólido-líquido a 1 atm del sistema fenol-anilina. Los símbolos F(s), FA(s) y A(s) se refieren al fenol sólido, al compuesto de adición sólido y a la anilina sólida, respectivamente.

Algunos sistemas presentan la formación de varios compuestos. Si se forman n compuestos, se puede suponer que el diagrama de fases sólido-líquido está constituido por $n + 1$ diagramas de fase eutécticos simples adyacentes (suponiendo que no existan puntos peritécticos; véase más abajo). A modo de ejemplo, véase el Problema 12.51.

Formación de compuestos con fusión incongruente. Miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida. La Figura 12.26*a* muestra un diagrama de fases con formación del compuesto sólido A_2B. Consideremos que el punto de fusión de A se eleva, conduciendo a la Figura 12.26*b*. Un aumento adicional del punto de fusión de A dará lugar a la Figura 12.26*c*. En la Figura 12.26*c*, la curva de descenso del punto de congelación de A ya no corta la curva derecha del descenso del punto de congelación del compuesto A_2B (curva CE en las Figuras 12.26*a* y *b*), por lo que se elimina el punto eutéctico comprendido entre el compuesto A_2B y A. En su lugar, la intersección que aparece en el punto P da lugar al diagrama de fases de la Figura 12.26*c*. (El sistema K-Na presenta el diagrama de fases de la Figura 12.26*c*; el compuesto que se forma es Na_2K.)

La línea MN corresponde al sólido A_2B puro. Si el sólido A_2B se calienta, funde instantáneamente a la temperatura T_P para dar una disolución líquida (cuya composición viene dada por el punto P) en equilibrio con el sólido A puro; $A_2B(s) \rightarrow A(s) +$ + disolución. Por lo tanto, en la fusión se produce una cierta descomposición del compuesto. Como la disolución líquida que se forma tiene un valor de x_A diferente al del compuesto, se dice que el compuesto funde *incongruentemente.* (El compuesto de la Figura 12.25 funde *congruentemente,* resultando un líquido con el mismo valor de x_A que el compuesto sólido.) El punto P se denomina un *punto peritéctico.* Cuando se forman varios compuestos, existe la posibilidad de que aparezca más de un punto peritéctico. En el sistema Cu-La, los compuestos LaCu y $LaCu_4$ funden incongruentemente, mientras que los compuestos $LaCu_2$ y $LaCu_6$ funden congruentemente.

Métodos experimentales. Una forma de determinar experimentalmente diagramas de fase sólido-líquido es el *análisis térmico.* En esta técnica, se deja enfriar una disolución líquida (un fundido) de dos componentes y se mide la temperatura del sistema en función del tiempo; este proceso se repite para varias composiciones diferentes de líquido, obteniendo una serie de curvas de enfriamiento. La variable tiempo t es aproximadamente proporcional a la cantidad de calor q que pierde el sistema, por lo que la pendiente dT/dt de una curva de enfriamiento es aproxi-

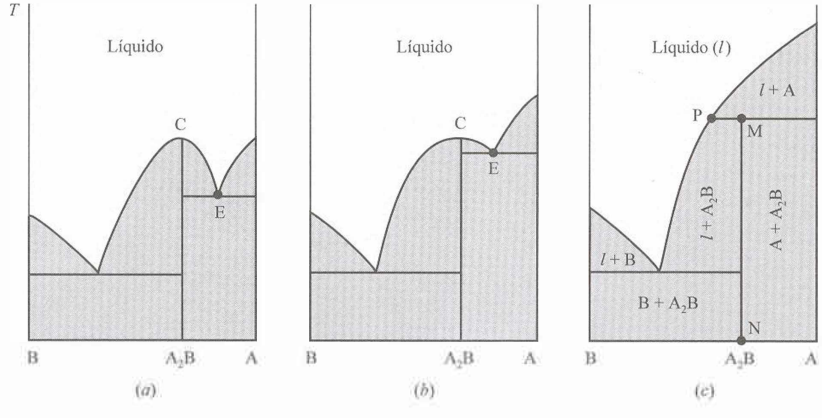


FIGURA 12.26
Aparición de un punto peritéctico.

madamente proporcional a la inversa de la capacidad calorífica del sistema, $C_p = dq_p/dT$. Algunas curvas de enfriamiento características para el sistema eutéctico simple de la Figura 12.19 se muestran en la Figura 12.27.

Cuando se enfría la sustancia C pura (curva 1), la temperatura permanece constante en el punto de congelación T_C^* mientras se congela la muestra completa. La capacidad calorífica del sistema C(s) + C(l) a T_C^* es infinita (Sec. 7.5). El ligero descenso por debajo del punto de congelación se debe al fenómeno de subenfriamiento. Después que la mezcla se ha congelado, la temperatura disminuye mientras el sólido C se enfría. La curva 2 corresponde a una mezcla líquida con una composición dada por el punto R de la Figura 12.19. En este caso, cuando el sólido C empieza a congelarse a la temperatura T_1, la pendiente de la curva de enfriamiento varía. Este cambio en la pendiente se denomina **ruptura**. La ruptura aparece porque la capacidad calorífica del sistema C(s) + dis. líq. es mayor que la del sistema constituido únicamente por la disolución líquida, ya que una fracción considerable del calor que pierde el primer sistema sirve para pasar el líquido C a sólido C, en vez de disminuir la temperatura del sistema. Cuando el sistema alcanza la temperatura eutéctica T_3, todo el líquido restante se congela a temperatura constante y la curva de enfriamiento pasa a ser horizontal, mostrando lo que se denomina una **parada** eutéctica. Representando gráficamente las temperaturas de las rupturas observadas en las curvas de enfriamiento frente a x_B, se generan las curvas de descenso del punto de congelación AE y DE de la Figura 12.19.

Otra forma de determinar diagramas de fase es mantener un sistema de composición global conocida a una temperatura constante durante un período lo suficientemente largo como para que se alcance el equilibrio. A continuación, se separan las fases presentes y se analizan químicamente. Este procedimiento se repite con muchas composiciones y temperaturas diferentes para generar el diagrama de fases.

Los equilibrios sólido-líquido se estudian normalmente con el sistema abierto a la atmósfera. La solubilidad del aire en las fases sólida y líquida suele ser lo suficientemente pequeña como para poder ignorarla y la atmósfera actúa únicamente como un pistón que proporciona una presión externa constante de 1 atm. La atmósfera no es parte del sistema, por lo que cuando se aplica la regla de las fases al sistema no se cuenta como una fase ni se incluyen O_2 y N_2 como compo-

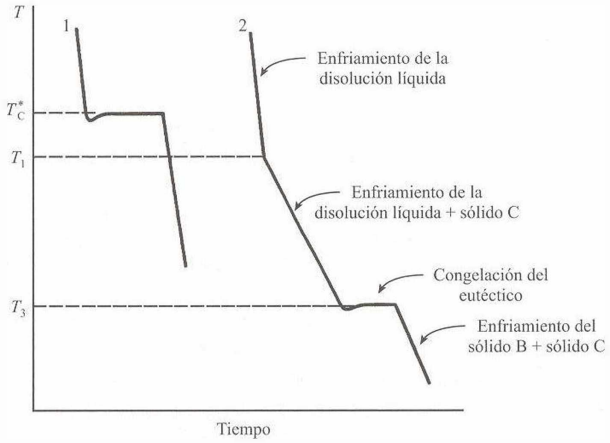


FIGURA 12.27
Dos curvas de enfriamiento correspondientes a la Figura 12.19. La curva 1 se refiere a C puro. La curva 2 representa una disolución de B en un disolvente C.

nentes del sistema. Además, como la presión es constante, el número de grados de libertad se reduce a 1.

12.9 ESTRUCTURA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE

Los diagramas de fase *P-T* de un solo componente (unitarios) del Capítulo 7 contienen *zonas de una fase* separadas por *líneas de dos fases*; las líneas de dos fases se cortan en *puntos de tres fases* (puntos triples). Una transición de fase (por ejemplo de sólido a líquido) corresponde al paso desde una zona de una fase hasta otra. A lo largo de la transición, el sistema contiene dos fases en equilibrio y su estado viene representado por un punto sobre una línea de dos fases. En un punto triple coexisten tres fases en equilibrio.

Los diagramas de fase binarios T-x_B de las Secciones 12.6 a 12.8 constan de *zonas de una fase, zonas de dos fases, líneas verticales de una fase* y *líneas horizontales de tres fases*

Las zonas de dos fases pueden ser lagunas de miscibilidad o zonas de transición de fase. Ejemplos de lagunas de miscibilidad son las zonas de dos fases de las Figuras 12.16 y 12.17, las regiones $\alpha + \beta$ de las Figuras 12.22 y 12.24, la región de sólido B + sólido C de la Figura 12.19 y las zonas que se encuentran en la parte inferior izquierda e inferior derecha de la Figura 12.25. Ejemplos de zonas de transición de fases son las regiones $l + v$ en las Figuras 12.12 y 12.14*b*, las regiones d.l. + sólido C y d.l. + sólido B de la Figura 12.19 y las regiones de d.l. + α y d.l. + β de la Figura 12.22.

Cuando el sistema está constituido por una sola fase, esta fase es o bien una sustancia pura o bien una disolución. Si la fase es una sustancia pura, tiene un valor constante de x_B, por lo que corresponde a una línea vertical en el diagrama T-x_B. Son ejemplos las líneas correspondientes a $x_B = 0$ y $x_B = 1$ en la Figura 12.19 y las líneas situadas en $x_A = 0$, 0,5 y 1 en la Figura 12.25. Si la fase es una disolución (sólida, líquida o gaseosa), tanto x_B como la temperatura pueden variar de forma continua a lo largo de un intervalo, por lo que resulta una región de una fase. Son ejemplos las regiones líquidas de la parte superior de las Figuras 12.19 y 12.20, de vapor en la Figura 12.12, las regiones sólidas en la parte inferior de las Figuras 12.20 y 12.21 y la fase α y la fase β en la Figura 12.22. Resumiendo, una línea vertical de una fase corresponde a una sustancia pura; una zona de una fase corresponde a una disolución.

Cuando en un sistema binario existen tres fases en equilibrio, $f = c_{ind} - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$, pero como P es constante, f se reduce a 0. Por tanto T se mantiene constante, y la existencia de tres fases en equilibrio en un sistema binario debe corresponder a una línea horizontal (es decir, una isoterma) en el diagrama T-x_B. Son ejemplos las líneas horizontales de las Figuras 12.19, 12.22, 12.24 y 12.25.

Las composiciones de las tres fases en equilibrio en una línea de tres fases vienen dadas por los dos puntos situados en los extremos de la línea y por un tercer punto que se encuentra en la intersección entre una línea vertical o líneas de frontera entre fases y la línea de tres fases.

Cuando el sistema cruza la frontera entre una zona de una fase y una zona de dos fases, la curva de enfriamiento muestra una ruptura. La curva de enfriamiento presenta una parada en una línea de tres fases y en la transición desde una región de una fase (línea o área) a otra región de una fase (por ejemplo, en los puntos de congelación de sustancias puras tales como F, A y FA de la Figura 12.25).

Cada punto en un diagrama de fases representa un estado de equilibrio. La localización de un punto en el diagrama nos da la temperatura, la presión y la fracción molar en cada fase. En un sistema de dos fases, la localización de un punto a lo largo de la línea de conjunción nos da la relación entre el número de moles totales en una fase y el de la otra.

12.10 SOLUBILIDAD

En un equilibrio de solubilidad, tenemos el sólido puro C en equilibrio con una disolución líquida saturada de C y D, donde C representa el soluto y D el disolvente (Fig. 12.28). En un equilibrio del descenso del punto de congelación, tenemos sólido C puro en equilibrio con una disolución líquida de C y D, donde C representa el disolvente y D el soluto (Figs. 12.28 y 12.3). Como la nomenclatura del soluto y disolvente es arbitraria, el descenso del punto de congelación y las situaciones de solubilidad son fundamentalmente las mismas, y podemos emplear las ideas y ecuaciones del descenso del punto de congelación a la solubilidad simplemente intercambiando la designación de soluto y disolvente.

Por ejemplo, la Figura 12.29 muestra un diagrama de fase de dos componentes sólido-líquido T frente a x del sistema benceno (ben)-naftaleno (naf) a 1 atm. La curva CE es la curva del descenso del punto de congelación del naftaleno (cuyo punto de congelación es 80 °C) debido a la adición de benceno como soluto. Alternativamente, CE puede ser interpretada como la curva de solubilidad del soluto naftaleno en el disolvente benceno. Un punto en la línea de conjunción discontinua a 25 °C a la izquierda del punto S corresponde a naftaleno sólido en equilibrio con una disolución líquida que tiene $x_{ben} = 0{,}7$ y $x_{naf} = 0{,}3$ (punto S). El diagrama muestra que el punto de congelación del naftaleno disminuye de 80 °C a 25 °C cuando se ha añadido suficiente benceno al naftaleno líquido hasta reducir x_{naf} a 0,3. El diagrama también muestra que la solubilidad del naftaleno sólido en benceno líquido a 25 °C y 1 atm es 0,3 moles de naftaleno por 0,7 moles de benceno. Nótese a partir de la curva CE que la solubilidad del naftaleno en benceno tiende a infinito cuando la temperatura de la disolución se acerca a 80 °C, el punto de fusión del naftaleno. (Los líquidos son totalmente miscibles.)

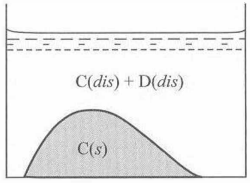


FIGURA 12.28
Sistema compuesto por un sólido puro C en equilibrio con una disolución de C + D. Podemos interpretarlo a partir de la solubilidad del sólido C en el líquido D, o bien al descenso del punto de congelación del líquido C debido al D adicionado.

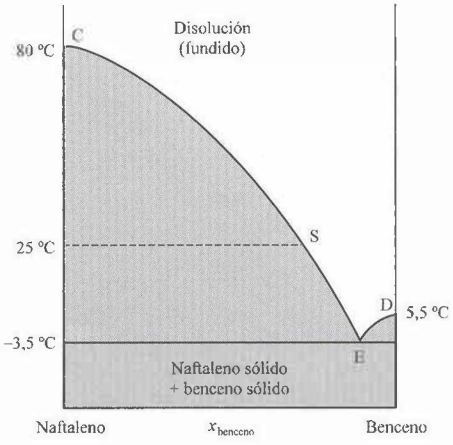


FIGURA 12.29
Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema benceno-naftaleno a 1 atm.

Ya que la curva de solubilidad CE es la curva del descenso del punto de congelación del naftaleno líquido, en una disolución de naftaleno en benceno a 25 °C, el soluto naftaleno se considera que está en estado líquido. Nótese además que la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + + RT \ln \gamma_i x_i$ para el naftaleno en la disolución (donde se utiliza el Convenio I), $\mu_i^\circ = \mu_i^*$ es el potencial químico del naftaleno puro *líquido* (subenfriado) a la T y P de la disolución.

¿Qué ocurre con la solubilidad de la sal en agua? La Figura 12.30 muestra el diagrama de fases T-x_A para el sistema $NaNO_3$-H_2O. La Figura 12.30 resulta un poco engañosa, ya que por encima de 100 °C la presión del sistema no permanece constante, sino que se ajusta a la presión de vapor de la disolución al mantener el sistema en un recipiente cerrado. Si el sistema se mantuviera abierto a la atmósfera, entraría en ebullición por encima de 100 °C. Como el efecto de la presión sobre los potenciales químicos de las especies condensadas es bastante pequeño, el hecho de que P varíe en una zona del diagrama de fases tiene una importancia secundaria.

La curva CE de la Figura 12.30 representa el descenso del punto de congelación del agua debido al $NaNO_3$ añadido. De forma alternativa, se puede interpretar la curva CE como la que da la solubilidad del agua sólida en $NaNO_3$ líquido subenfriado. Esta segunda interpretación resulta bastante peculiar, pero es perfectamente válida. La curva DE representa el descenso del punto de congelación del $NaNO_3$ líquido debido al agua añadida. Por otra parte, se puede considerar que DE da la solubilidad del $NaNO_3$ a varias temperaturas. Esta segunda interpretación resulta más natural, ya que solemos preparar una disolución líquida añadiendo $NaNO_3$ sólido a agua líquida (en vez de enfriar $NaNO_3$ + H_2O fundidos); además, no se suele investigar la curva DE por encima de 100 °C.

Suponga que partimos de una mezcla en equilibrio de agua líquida y una gran cantidad de hielo a 0 °C (punto C de la Figura 12.30) en el interior de un recipiente aislado térmicamente. Añadamos cierta cantidad de $NaNO_3$ sólido al sistema. El $NaNO_3$ se disuelve en el agua líquida y hace que disminuya su punto de congelación hasta cierta temperatura T_f por debajo de 0 °C. La disolución y el hielo a 0 °C ya no están en equilibrio, y el hielo empieza a fundirse. Como el sistema está cerrado adiabáticamente, su energía interna U debe permanecer constante, y la energía necesaria para fundir el hielo debe obtenerse a expensas de la energía cinética de las moléculas del sistema. El descenso en la energía cinética molecu-

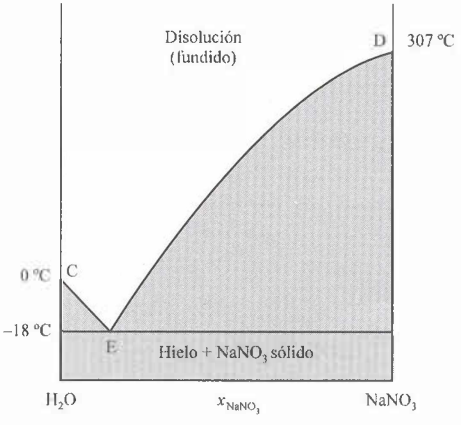


FIGURA 12.30
Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema $NaNO_3$-H_2O. (No está dibujado a escala.)

lar significa que la temperatura del sistema disminuye. La temperatura descenderá hasta que alcance el punto de congelación T_f de la disolución y se alcance el equilibrio.

La temperatura más baja que se puede alcanzar por adición de $NaNO_3$ a hielo y agua es la temperatura eutéctica de −18 °C (punto E), en la que el hielo, el $NaNO_3$ sólido y una disolución acuosa saturada de $NaNO_3$ se encuentran en equilibrio. Este sistema permanecerá a −18 °C hasta que el calor que pueda llegar al sistema funda todo el hielo y el sistema se desplace hacia la zona comprendida entre el punto eutéctico y la línea DE. Se utilizan las mezclas eutécticas para obtener baños fríos de temperatura constante. Para el sistema NaCl-H_2O, la temperatura eutéctica es −21 °C; la del sistema $CaCl_2$-$6H_2O$-H_2O es −50 °C.

La línea ED de la Figura 12.30 muestra que la solubilidad del $NaNO_3$ en agua aumenta continuamente al elevar la temperatura. Este comportamiento se observa frecuentemente en los sólidos en agua, pero existen excepciones. Por ejemplo, la solubilidad del Li_2SO_4 en agua disminuye al aumentar la temperatura hasta valores de 160 °C. La forma del diagrama de fases se considera en el Problema 12.54.

12.11 CÁLCULO DE UN DIAGRAMA DE FASE POR ORDENADOR

La determinación experimental de diagrama de fases consume tiempo, y a veces puede ser una gran ayuda los cálculos con ordenador. Para calcular un diagrama de fases se expresa la G del sistema como suma de las G de cada fase: $G = \Sigma_\alpha G^\alpha = \Sigma_\alpha \Sigma_i n_i^\alpha \mu_i^\alpha$ [Ec.(9.23)]. Cada potencial químico se expresa como $\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} +$ $+ RT \ln \gamma_i^\alpha x_i^\alpha$ [Ec.(10.6)]. Para estipular una expresión para cada potencial químico en función de la composición de la fase, la temperatura y la presión, se usa una combinación de modelos teóricos, de datos experimentales y de métodos de estimación. Se elige una temperatura, una presión y un conjunto inicial de números de moles y se varían las cantidades de n_i^α de cada fase para minimizar G a T y P fijas. (Recuerde que la minimización de G es un método usado para la resolución de problemas de equilibrios múltiples por ordenador; Sección 11.6.) Luego se cambian algunas o todas de las cantidades de T, P y número de moles y se minimiza nuevamente G. Después de haber hecho los cálculos suficientes, se puede dibujar el diagrama de fase. El Ejemplo 12.6 muestra un caso simple de este trabajo.

EJEMPLO 12.6

Cálculo de un diagrama de fase líquido-líquido

En una disolución de los líquidos D y E a 350 K y 1 bar, el coeficiente de actividad a dilución infinita (Convención I) medido ha resultado ser $\gamma_{I,D}^\infty = 5{,}55_3$. Suponiendo que D y E forman una disolución simple (Sec. 10.5) y que W en (10.31) es independiente de T, calcule el diagrama de fase líquido-líquido de D y E a 1 bar.

Partimos de la Ecuación (10.31), $RT \ln \gamma_{I,D} = W x_E^2$. A dilución infinita de D, $x_E = 1$ y $W = R(350\text{ K}) \ln 5{,}55_3 = R(600\text{ K})$. Los dos líquidos pueden ser

completamente miscibles o parcialmente miscibles, dependiendo de la temperatura. Denotemos con α y β las fases presentes. Tenemos

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} = n_D^{\alpha}\mu_D^{\alpha} + n_E^{\alpha}\mu_E^{\alpha} + n_D^{\beta}\mu_D^{\beta} + n_E^{\beta}\mu_E^{\beta} \tag{12.47}$$

$$\mu_D^{\alpha} = \mu_D^{*} + RT \ln \gamma_{I,D}^{\alpha} x_D^{\alpha} = \mu_D^{*} + RT \ln x_D^{\alpha} + W(x_E^{\alpha})^2 \tag{12.48}$$

donde se ha usado (10.31) y se tienen ecuaciones similares para los otros tres potenciales químicos.

Usamos el módulo Solver de Excel para variar el número de moles en (12.47), así como para minimizar G. En la Figura 12.31 se muestra la hoja de cálculo completa. El tamaño de las fases es irrelevante y para simplificar se ha supuesto que el sistema contenga un mol de D y un mol de E. Por eso las celdas F2 y F3 contienen las fórmulas `=1-$D$2` y `=1-$D$3` para n_D^{β} y n_E^{β}. La celda B7 contiene la fórmula de la Ecuación (12.48) para μ_D^{α}, y las D7, F7 y H7 contienen fórmulas semejantes. La celda B8 contiene la fórmula (12.47). Las fracciones molares son calculadas desde la B6 a la E6. Los valores de μ_D^{*} y μ_E^{*} son irrelevantes al minimizar G (Prob. 12.59), y se puede introducir cualquier valor en las celdas H3 y H4. Se comienza asignando una temperatura en D1; 220 K fue el primer valor usado. Se configura el módulo Solver para minimizar G en B8 variando D2 y D3 (n_D^{α} y n_E^{α}) sujeto a la restricción de que cada una (n_D^{α} y n_E^{α}) debe caer entre 10^{-10} y 0,999999999 [esto evita el problema de tomar el log de cero en (12.48)] y que $x_D^{\alpha} \leq x_D^{\beta}$. Como estimación inicial se introducen valores entre 0 y 1 en D2 y D3 y se corre el módulo Solver. Tome siempre la estimación inicial de forma que $n_D^{\alpha} < n_E^{\alpha}$. Una vez que Solver halla las fracciones molares de equilibrio a 220 K, se usa el Pegado Especial del menú Edición para pegar solamente los valores de las celdas A6, B6, y C6 a A11, B11 y C11. Luego se aumenta la temperatura en D1 y nuevamente se utiliza el Solver. Cuando se ha corrido Solver a 300 K o a cualquier temperatura por encima de los

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	phase		T/K =	300	Rr =	8.3145	W =	4988.7
2	diagram		nDa =	0.129302	nDb =	0.8707	W/R =	600
3	simple		nEa =	0.129302	nEb =	0.8707	muD*=	500
4	mixture		na =	0.258604	nb =	1.7414	muE*=	0
5	T	xDa	xDb	xEa	xEb			
6	300	0.5	0.5	0.5	0.5			
7	muDa=	18.223	muEa=	-481.777	muDb=	18.223	muEb=	-481.8
8	G =	-463.6						
9								
10	T	xDa	xDb					
11	220	0.1028	0.89721					
12	240	0.1448	0.85521					
13	260	0.201	0.79896					
14	280	0.2824	0.71757					
15	290	0.344	0.65599					
16	295	0.3889	0.61106					
17	298	0.4295	0.57052					
18	300	0.5	0.5					

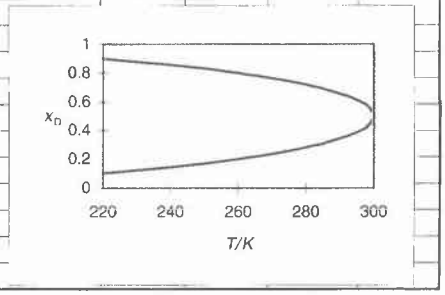


FIGURA 12.31
Hoja de cálculo de un diagrama de fases líquido-líquido para líquidos que forman una disolución simple.

300 K, dará el resultado de que x_D^{α} y x_D^{β} son esencialmente iguales la una a la otra. Cuando las dos fases tienen la misma composición, hay de hecho una fase, así que 300 K es la temperatura crítica de disolución y los líquidos son completamente miscibles por encima de los 300 K. Es muy conveniente dibujar el diagrama de fase con T como eje horizontal, por lo que debe girarse 90° para compararle con el de la Sección 12.7. Como datos para el dibujo, seleccione todas las celdas desde la A11 a la C18.

EJERCICIO. (*a*) Configure la hoja de cálculo y verifique la Figura 12.31. Verifique que en cada temperatura la hoja de cálculo demuestra que $\mu_D^{\alpha} = \mu_D^{\beta}$ en el equilibrio. (*b*) Cambie W a (800 K)R y calcule el nuevo diagrama de fase.

En los Problemas del 12.55 al 12.58 se explora la posibilidad de una temperatura crítica de disolución inferior y la relación entre W y T_c.

Algunos programas para calcular diagramas de fase son el ChemSage (que también calcula equilibrio de reacciones; Sección 11.6), el Thermo-Cal (www.thermocal.se; una versión Windows libre con capacidades limitadas está disponible para usuarios académicos) y MTDATA (www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/mtdata.html). La revista *CALPHAD* (de reconocido prestigio en cálculos de diagramas de fase) informa sobre la investigación en esta área.

A menudo, preliminar a un trabajo experimental, se hace un cálculo con ordenador de un diagrama de fase. El diagrama calculado sugerirá la temperatura y composición dignas de ser investigadas en detalle. Después que se hayan recogido algunos datos, se pueden introducir en el programa para producir una mejora en el diagrama calculado.

12.12

SISTEMAS CON TRES COMPONENTES

Para un sistema de tres componentes (o *ternario*), tenemos $f = 3 - p + 2 = 5 - p$. Para $p = 1$, existen 4 grados de libertad. Para poder realizar un diagrama bidimensional es necesario mantener constantes dos variables (en lugar de una, como ocurría en los sistemas binarios). Mantendremos constantes tanto T como P. Para un sistema monofásico, se considera que las dos variables son x_A y x_B, las fracciones molares de los componentes A y B. En un sistema multifásico, x_A y x_B se considerarán como las fracciones molares *globales* de A y B en el sistema. Una vez escogidas x_A y x_B, x_C queda fijada. Podríamos utilizar una representación rectangular con x_A y x_B como las variables de los ejes (Prob. 12.61). Sin embargo, Gibbs sugirió el uso de una representación en forma de triángulo equilátero, y ésta se ha convertido en la forma estándar de los sistemas ternarios.

El sistema triangular de coordenadas se basa en el siguiente teorema. Sea D un punto arbitrario en el interior de un triángulo equilátero. Si se dibujan las perpendiculares hasta los lados del triángulo desde D (Fig. 12.32*a*), la suma de las longitudes de estas tres líneas es constante e igual a la altura h del triángulo; $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$. Los aficionados a la geometría del plano encontrarán sugerencias para demostrarlo en el Problema 12.62. Hacemos que la altura h sea igual a 1, por lo que las longitudes $\overline{DE}$, $\overline{DF}$ y $\overline{DG}$ son iguales a las fracciones molares de los componentes A, B y C, respectivamente. Si resulta más conveniente, se pueden emplear fracciones en peso.

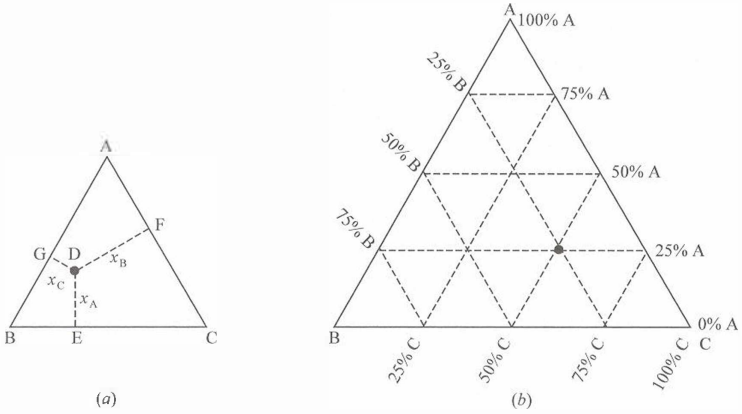


FIGURA 12.32
(*a*) Los segmentos $\overline{DE}$, $\overline{DF}$ y $\overline{DG}$ son perpendiculares a los lados del triángulo equilátero y dan las fracciones molares de tres componentes. (*b*) Sistema de coordenadas triangulares empleado en los diagramas de fase ternarios.

Por tanto, la distancia perpendicular desde el punto D hasta el lado opuesto al vértice A es la fracción molar x_A del componente A en el punto D; lo mismo es aplicable a los componentes B y C. Se puede representar cualquier composición global del sistema por medio de un punto dentro del triángulo o sobre el mismo, obteniéndose la Figura 12.32*b*. En esta figura se han dibujado líneas igualmente espaciadas y paralelas entre sí. Sobre una línea paralela al lado BC (el opuesto al vértice A), la fracción molar global de A es constante. La posición marcada con un punto más grueso representa un 50 % molar de C, 25 % molar de A y 25 % molar de B. A lo largo de la arista AC, el porcentaje de B existente es cero; los puntos sobre AC corresponden al sistema binario A + C. En el vértice A existe un 100 % de A. En este punto, la distancia al lado opuesto al vértice A es máxima. Obsérvese que una vez fijados x_A y x_B, la localización del punto en el triángulo viene determinada por la intersección de las dos líneas correspondientes a los valores dados de x_A y x_B.

Consideraremos únicamente el equilibrio ternario líquido-líquido. Consideremos el sistema acetona-agua-éter dietílico («éter») a 1 atm y 30 °C. En estas condiciones, el agua y la acetona son completamente miscibles entre sí, el éter y la acetona son completamente miscibles entre sí y el agua y el éter son parcialmente miscibles. La adición de una cantidad suficiente de acetona a una mezcla bifásica de agua y éter dará lugar a una disolución monofásica. El diagrama de fases ternario se recoge en la Figura 12.33.

La región que se encuentra por encima de la curva CFKHD es una zona de una fase. En un punto contenido en la región bajo esta curva, el sistema está constituido por dos fases líquidas en equilibrio. Las líneas de esta región son líneas de conjunción cuyos extremos dan las composiciones de las dos fases en equilibrio. Para un sistema binario, las líneas de conjunción en un diagrama T-x_A o P-x_A son horizontales, ya que las dos fases en equilibrio tienen iguales P y T. En un diagrama de fases triangular ternario x_A-x_B-x_C, no existe lógicamente ninguna restricción que obligue a que las líneas de conjunción sean horizontales, y el diagrama de fases está incompleto, a menos que se dibujen las líneas de conjunción en la región de dos fases. La situación de las líneas de conjunción viene determinada por el análisis químico de pares de fases en equilibrio. En la Figura 12.33, un sistema de composición global G está constituido por una fase α, rica en agua y pobre en éter, de composición F, y otra fase β, de composición H, pobre en agua y rica en éter. La pendiente de la línea de conjunción FGH muestra que la fase α tiene menor contenido en acetona que la fase β. El punto K,

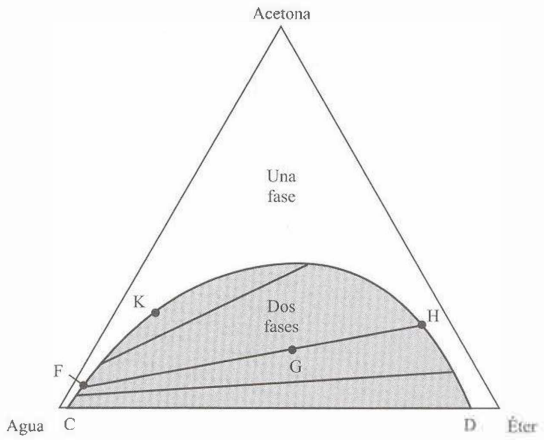


FIGURA 12.33
Diagrama de fases líquido-líquido para el sistema agua-acetona-éter a 30 °C y 1 atm. Las coordenadas son fracciones molares.

el límite al que tienden las líneas de conjunción conforme las dos fases en equilibrio van siendo más y más parecidas, se denomina *punto de pliegue* o *punto crítico isotérmico*. Desde las posiciones de F y H, y las densidades de las fases en F y H, podemos calcular el coeficiente de reparto (12.45) para la acetona entre las dos fases en F y H.

¿Qué ocurre con la regla de la palanca en sistemas ternarios? Puede comprobarse en seguida que la deducción de la Ecuación (12.39) es válida para *cualquier* sistema bifásico; el número de componentes y la naturaleza de las fases (sólido, líquido, gas) son irrelevantes. Escribiendo (12.39) de nuevo, en una forma más general, tenemos

$$n^{\alpha}(x_B - x_B^{\alpha}) = n^{\beta}(x_B^{\beta} - x_B) \qquad \text{sistema bifásico} \qquad (12.49)$$

donde n^{α} y n^{β} son el número total de moles de todas las especies en las fases α y β, y donde x_B, x_B^{α} y x_B^{β} son la fracción molar global de B, la fracción molar de B en la fase α y la fracción molar de B en la fase β. Partiendo de (12.49) y recurriendo a la trigonometría, se puede demostrar (Prob. 12.65) que $l^{\alpha}n^{\alpha} = l^{\beta}n^{\beta}$, donde l^{α} y l^{β} son las longitudes sobre las líneas de conjunción de los puntos que dan las composiciones de las fases α y β. Por ejemplo, en la Figura 12.33 esta ecuación resulta $\overline{FG}n_F = \overline{GH}n_H$, siendo n_F y n_H los números totales de moles en las fases cuya composición viene dada por los puntos F y H, respectivamente. Por lo tanto, la regla de la palanca se aplica en las regiones bifásicas de los sistemas ternarios (al igual que en los binarios).

12.13 RESUMEN

Las cuatro propiedades coligativas, descenso de la presión de vapor, disminución del punto de congelación, aumento del punto de ebullición y presión osmótica, son consecuencia de la reducción del potencial químico en el disolvente, que se produce debido a la adición del soluto. Las propiedades coligativas se emplean en la determinación de pesos moleculares y coeficientes de actividad. En una disolución diluida ideal, la disminución del punto de congelación es proporcional a la molalidad total de los solutos: $\Delta T_f = -k_f \Sigma_{i \neq A} m_i$ si sólo congela el disolvente

puro. La presión osmótica es especialmente útil para calcular pesos moleculares de polímeros.

Los diagramas de fases de dos componentes se representan gráficamente como T (o P) frente a la fracción molar global x_B de uno de los componentes, manteniéndose constante P (o T). En un diagrama de fases de dos componentes, las áreas son zonas monofásicas o bifásicas y las líneas horizontales representan tres fases. Una zona bifásica puede ser una laguna de miscibilidad o una región de transición de fases. En una zona bifásica, las composiciones de las dos fases en equilibrio vienen determinadas por puntos situados en los extremos de una línea de conjunción horizontal que se extiende a lo largo de la anchura de la zona bifásica, y la composición global viene dada por el punto contenido en la línea de conjunción. Se han estudiado los siguientes tipos de diagramas de fase: diagramas líquido-vapor de P frente a x_B y de T frente a x_B para líquidos completamente miscibles; diagramas líquido-líquido de T frente a x_B para líquidos parcialmente miscibles; diagramas sólido-líquido de T frente a x_B, con miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad, miscibilidad parcial y miscibilidad total en fase sólida, incluidas las complicaciones que aparecen con la formación de compuestos.

Los diagramas de fases de tres componentes se representan gráficamente sobre un sistema de coordenadas triangular, manteniendo constantes T y P.

Los tipos de cálculos más importantes que se han tratado en este capítulo incluyen:

- El cálculo del descenso del punto de congelación y del aumento del punto de ebullición a partir de $\Delta T_f = -k_f m_B$ y $\Delta T_b = k_b m_B$.
- La determinación de pesos moleculares a partir de datos del descenso del punto de congelación.
- El cálculo de la presión osmótica a partir de la ecuación de Van't Hoff $\Pi = c_B RT$ en disoluciones diluidas ideales.
- La determinación de pesos moleculares a partir de datos de presión osmótica empleando la ecuación de Van't Hoff o la ecuación de McMillan-Mayer.
- El cálculo de las cantidades de los componentes presentes en cada una de las dos fases en equilibrio, conociendo las cantidades globales de cada componente presente y la temperatura (o presión), mediante el diagrama de fases y la regla de la palanca $l^{\alpha} n^{\alpha} = l^{\beta} n^{\beta}$.
- La hoja de cálculo de un diagrama de fases binario líquido–líquido supuesto un modelo para los coeficientes de actividad.

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Ricci; *Dickerson*, cap. 6; *De Heer,* cap. 22; *Denbigh,* secs. 8.8-8.13; *Kirkwood y Oppenheim,* secs. 11-7; *Haase y Schönert*; A. M. Alper (ed.), *Phase Diagrams*, vols. I-V, Academic Press, 1970-1978.

Datos de descenso del punto de congelación, aumento del punto de ebullición y presión osmótica: *Landolt-Börnstein,* 6.ª ed. vol. II, parte 2a, págs. 844-974.

Diagramas de fase: *Landolt-Börnstein,* 6.ª ed. vol. II, partes 2a, 2b, 2c, 3; M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys,* 2.ª ed., McGraw-Hill, 1958; R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys,* primer suplemento, McGraw-Hill, 1965; E. M. Levin et al. (eds.), *Phase Diagrams for Ceramists,* vols. 1-9, American Ceramic Society, 1964-1992; J. M. Sørensen y W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection,* partes 1-3 [vol. V de D. Behrens y R. Eckermann (eds.), *DECHEMA Chemistry Data Series*], DECHEMA, 1979-1980.

PROBLEMAS

Sección 12.1

12.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) La adición a T y P constantes de un soluto a un disolvente A puro siempre disminuye μ_A. (*b*) La adición a T y P constantes de un soluto a una disolución del disolvente A siempre disminuye μ_A.

Sección 12.2

12.2. ¿Verdadero o falso? (*a*) La adición de un soluto no volátil a un disolvente puro a T constantes siempre disminuye la presión de vapor. (*b*) La presión de vapor de una disolución de A y B a la temperatura T es siempre menor que la presión de vapor de A puro a esa T.

12.3. La presión de vapor del agua a 110 °C es 1074,6 torr. Calcule la presión de vapor a 110 °C de una disolución al 2,00 % en peso de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en agua. Indique cualquier aproximación que haya utilizado.

Sección 12.3

12.4. ¿Verdadero o falso? (*a*) La temperatura del sistema permanece constante cuando se congela agua pura a presión constante. (*b*) La temperatura del sistema permanece constante cuando una disolución acuosa de sacarosa se congela a presión constante. (*c*) En la ecuación $\Delta T_f = -k_f m_B$ se supone que el soluto B es no volátil. (*d*) En una disolución el μ_A del disolvente A debe ser menor que el μ_A de A puro a la misma T y P con tal que la disolución no esté superenfriada o supersaturada. (*e*) En una disolución superenfriada, el μ_A del disolvente A es mayor que el μ_A de A puro a la misma T y P. (*f*) Cuanto mayor es el peso molecular de un soluto no-electrólito, menor es el descenso crioscópico producido por un gramo de ese soluto en 1000 g de disolvente. (*g*) Si un soluto se dimeriza parcialmente en un disolvente, el descenso crioscópico es menor que el que se obtendría si el soluto no se dimerizase. (*h*) Si ΔT_f es −1,45 °C, entonces $\Delta T_f = -1{,}45$ K.

12.5. El ciclohexano, C_6H_{12}, tiene un punto de fusión normal de 6,47 °C, y el calor de fusión a esta temperatura es 31,3 J/g. Calcule el punto de congelación de una disolución de 226 mg de pentano, C_5H_{12}, en 16,45 g de ciclohexano. Explique las suposiciones o aproximaciones empleadas.

12.6. El punto de congelación de una disolución de 2,00 g de maltosa en 98,0 g de agua es −0,112 °C. Estime el peso molecular de la maltosa. Véase el Problema 12.7, donde se obtiene un resultado más exacto.

12.7. Sea W el porcentaje en peso de maltosa en una disolución acuosa. Se observaron los siguientes descensos del punto de congelación en disoluciones acuosas de maltosa:

W	3,00	6,00	9,00	12,00
ΔT_f/°C	−0,169	−0,352	−0,550	−0,765

(*a*) Demuestre que la ecuación $\Delta T_f = -k_f m_B$ conduce a $M_B = -k_f w_B/(\Delta T_f w_A)$, donde w_B y w_A son las masas de B y de A en la disolución. (*b*) Represente los pesos moleculares calculados frente a W y extrapole el resultado a concentración cero para obtener el peso molecular verdadero.

12.8. Al deducir que $\Delta T_f = -k_f m_B$, sustituimos $1/T_f^* T_f$ por $1/(T_f^*)^2$. Utilice el desarrollo en serie de Taylor (8.8) de $1/(1-x)$ para demostrar que

$$\frac{1}{T_f^* T_f} = \frac{1}{(T_f^*)^2}\left[1 - \frac{\Delta T_f}{T_f^*} + \left(\frac{\Delta T_f}{T_f^*}\right)^2 - \cdots\right]$$

donde $\Delta T_f \equiv T_f - T_f^*$. Si $\Delta T_f \ll T_f^*$, se pueden despreciar los términos posteriores al 1 en el desarrollo.

12.9. Cuando se disuelve 1,00 g de urea [$CO(NH_2)_2$] en 200 g del disolvente A, el punto de congelación de A disminuye en 0,250 °C. Cuando se disuelven 1,50 g de Y, que es un no electrólito, en 125 g del mismo disolvente A, el punto de congelación de A disminuye en 0,200 °C. (*a*) Calcule el peso molecular de Y. (*b*) El punto de congelación de A es 12 °C y su peso molecular es 200. Calcule $\Delta_{fus}H_m$ de A.

12.10. Cuando se disuelven 542 mg de un compuesto no-electrolítico Z en cierta masa del disolvente A, el punto de congelación de A disminuye en 1,65 veces el descenso observado cuando 679 mg de $CO(NH_2)_2$ se disuelven en la misma masa de A. Calcule el peso molecular de Z.

12.11. Calcule k_b del agua si $\Delta_{vap}H_m = 40{,}66$ kJ/mol para el agua a 100 °C.

12.12. El punto de ebullición del $CHCl_3$ es 61,7 °C. En una disolución de 0,402 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 26,6 g de $CHCl_3$, el punto de ebullición aumenta en 0,455 K. Calcule $\Delta_{vap}H_m$, del $CHCl_3$.

12.13. (*a*) Utilice (10.57) y (12.16) para verificar que en una disolución de un electrolítico y suponiendo $\Delta_{fus}H_m$ constante, la Ecuación (12.7) queda

$$\Delta T_f \approx -k_f \phi \nu m_i$$

donde m_i es la molalidad estequiométrica del electrólito. Fíjese en la semejanza con (12.17), a excepción de la presencia de ϕ como corrección de la no idealidad. Por motivos históricos, la magnitud $\phi\nu$ se denomina *factor i de Van't Hoff*: $i \equiv \phi\nu$. (*b*) El descenso del punto de congelación de una disolución acuosa al 4,00 % en peso de K_2SO_4 es −0,950 °C. Calcule el coeficiente osmótico de esta disolución a −1 °C.

12.14. El fenol (C_6H_5OH) se encuentra dimerizado parcialmente en el disolvente bromoformo. Cuando 2,58 g de fenol se disuelven en 100 g de bromoformo, el punto de congelación del bromoformo disminuye en 2,37 °C. El bromoformo puro congela a 8,3 °C y tiene $k_f = 14{,}1$ °C kg mol^{-1}.

Calcule la constante de equilibrio K_m para la reacción de dimerización del fenol en bromoformo a 6 °C, suponiendo una disolución diluida ideal.

12.15. Suponga que se disuelven 6,0 g de una mezcla de naftaleno ($C_{10}H_8$) y antraceno ($C_{14}H_{10}$) en 300 g de benceno. Cuando la disolución se enfría, empieza a congelar a una temperatura 0,70 °C por debajo del punto de congelación del benceno puro (5,5 °C). Calcule la composición de la mezcla, teniendo en cuenta que k_f es 5,1 °C kg mol^{-1} para el benceno.

12.16. (*a*) Calcule el punto de congelación de una disolución al 8,000 % en peso de sacarosa en agua, utilizando $\Delta T_f = -k_f m_B$. (*b*) El punto de congelación que se observa para esta disolución está 0,485 °C por debajo del punto de congelación del agua. Emplee la Ecuación (12.7), suponiendo que $\Delta_{vap}H_{m,A}$ es constante, para calcular a_{H_2O} y γ_{H_2O} en esta disolución. (*c*) Utilice (10.57) con $\nu = 1$ para determinar el coeficiente osmótico ϕ de esta disolución.

Sección 12.4

12.17. ¿Verdadero o falso? La presión osmótica es la presión ejercida sobre la membrana semipermeable por las moléculas de soluto.

12.18. En una disolución acuosa con 0,300 mol/kg de sacarosa, la molaridad de la $C_{12}H_{22}O_{11}$ es 0,282 mol/dm^3 a 20 °C y 1 atm. La densidad del agua es 0,998 g/cm^3 a 20 °C y 1 atm. (*a*) Evalúe la presión osmótica de esta disolución por medio de la ecuación de Van't Hoff. (*b*) La presión osmótica que se observa en esta disolución es 7,61 atm. Utilice la Ecuación (12.24) para calcular a a_{H_2O} y γ_{H_2O} en esta disolución. *Nota*: En la Ecuación (12.24), γ_A corresponde a la presión $P + \Pi$, pero la dependencia de γ_A con la presión es pequeña y puede despreciarse en este caso.

12.19. La presión osmótica de una disolución acuosa de albúmina bovina con $\rho_B = 0{,}0200$ g/cm^3 es 6,1 torr a 0 °C. Estime el peso molecular de esta proteína. Explique por qué su respuesta es sólo una estimación.

12.20. Supongamos que la cámara de la izquierda en la Figura 12.5 contiene agua pura, mientras que la cámara de la derecha contiene 1,0 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ y 100 g de agua a 25 °C. Calcule la altura del líquido en el tubo capilar de la derecha cuando se alcanza el equilibrio. Suponga que el volumen del líquido en el capilar es despreciable en comparación con el de la cámara derecha.

12.21. Para una muestra de un poliaminoácido sintético en agua a 30 °C (densidad 0,996 g/cm^3), la determinación de la presión osmótica condujo a los siguientes valores de la diferencia de altura Δh entre los líquidos en los tubos capilares de la Figura 12.5:

Δh/cm	2,18	3,58	6,13	9,22
ρ_B/(g/dm^3)	3,71	5,56	8,34	11,12

Transforme las medidas de alturas en presiones y calcule el peso molecular promedio en número del polímero.

12.22. En algunos casos, la representación de Π/ρ_B frente a ρ_B de una disolución polimérica muestra una no linealidad significativa debido a la contribución no despreciable del término A_3 de (12.28). En este caso, las teorías sobre las disoluciones poliméricas y los datos experimentales indican que A_3 se suele poder aproximar por medio de $A_3 \approx \frac{1}{4}M_B A_2^2$. Con esta aproximación, demuestre que (12.28), despreciando los términos mayores que A_3, conduce a $(\Pi/\rho_B)^{1/2} = (RT/M_B)^{1/2} + \frac{1}{2}A_2(RTM_B)^{1/2}\rho_B$. Por tanto, una gráfica de $(\Pi\rho_B)^{1/2}$ frente a ρ_B es lineal, con ordenada $(RT/M_B)^{1/2}$ para $\rho_B = 0$. Cuando la curva de Π/ρ_B frente a ρ_B no es lineal, se puede obtener una estimación más precisa del peso molecular a partir de la curva $(\Pi/\rho_B)^{1/2}$ frente a ρ_B.

12.23. (*a*) La presión osmótica de la sangre humana es 7 atm a 37 °C. Suponga que el NaCl forma disoluciones diluidas ideales en agua y utilice la Ecuación (12.31) para estimar la molaridad de una disolución salina (de NaCl) que sea isotónica con la sangre a 37 °C. Compare su resultado con el valor 0,15 mol/dm^3, que es el empleado en las inyecciones intravenosas. (*b*) Las molalidades (en mol/kg) de los principales solutos del agua de mar son NaCl, 0,460; $MgCl_2$, 0,034; $MgSO_4$, 0,019; $CaSO_4$, 0,009. Suponga que el agua de mar es una disolución diluida ideal, ignore el acoplamiento entre iones y estime la presión osmótica del agua de mar a 20 °C.

12.24. A nivel del mar, el aire seco presenta la siguiente composición volumétrica: 78 % de N_2, 21 % de O_2 y 1 % de Ar. Calcule el peso molecular promedio en número del aire.

12.25. Utilice (12.24) y (10.57) para demostrar que para la disolución de un electrólito la presión osmótica viene dada por

$$\Pi = \phi RT\nu n_i/n_A V^*_{m,A}$$

donde ϕ corresponde a la disolución con presión $P + \Pi$. Comparando esta expresión con (12.26), se explica el nombre de coeficiente osmótico (práctico) para ϕ.

12.26. (*a*) Una disolución 1 contiene un disolvente A con una fracción molar $x_{A,1}$ y un soluto B. Otra disolución 2 está compuesta de A con fracción molar $x_{A,2}$ (donde $x_{A,2} < x_{A,1}$) y B. Una membrana permeable únicamente a la especie A separa las dos disoluciones. Se supone que las disoluciones son diluidas ideales. Demuestre que para alcanzar el equilibrio es necesario aplicar una presión osmótica

$$\Pi = RT(x_{B,2} - x_{B,1})/V^*_{m,A} \qquad \text{disolución diluida ideal}$$

a la disolución 2. Verifique que esta ecuación se reduce a (12.25) cuando la disolución 1 es el disolvente puro. (*b*) Suponga que una disolución acuosa de sacarosa 0,100 mol/kg se encuentra separada de otra disolución acuosa de sacarosa de concentración 0,0200 mol/kg por medio de una membra-

na permeable solamente al agua. Calcule el valor de Π necesario para alcanzar el equilibrio a 25 °C.

12.27. Utilice la Ecuación (4.12) con $dT = 0$, $dw = -P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta}$ y $dA = dA^{\alpha} + dA^{\beta}$, y sustituya los valores de dA^{α} y dA^{β} por la expresión (4.77) a T constante para demostrar que la condición de equilibrio de fases $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ se mantiene incluso cuando $P^{\alpha} \neq P^{\beta}$.

Sección 12.5

12.28. ¿Cuál es el máximo número de fases que pueden coexistir en un sistema binario?

Sección 12.6

12.29. Supongamos que para el diagrama de fases líquido-vapor de la Figura 12.12 se sabe que el sistema está a la temperatura T_1 y presión la del diagrama, y que ambas fases, líquida y vapor, están presentes. (*a*) ¿Podríamos hallar las fracciones molares en la fase líquida y en la fase de vapor? Si su contestación es afirmativa, calcule esas magnitudes. (*b*) ¿Podríamos calcular la fracción molar total? Si la contestación es afirmativa, calcúlela.

12.30. A partir de los datos de la Tabla 10.1, dibuje el diagrama de fases líquido-vapor P-x_B para el sistema acetona-cloroformo a 35 °C.

12.31. En el sistema de la Figura 12.12, suponga que se destila una disolución líquida con fracción molar de B igual a 0,30 a la presión del diagrama, utilizando una columna con una eficiencia igual a dos platos teóricos. Calcule la composición de la primera gota de destilado.

12.32. En el sistema binario cuyo diagrama de fases a una cierta temperatura T es el de la Figura 12.10, (*a*) localice la composición del vapor en equilibrio con el líquido cuya composición es $x_B = 0{,}720$; (*b*) localice las fracciones molares de cada fase si la presión del sistema es P_D y la fracción molar global del sistema B es $x_{B,2}$. Considérese que las escalas de la Figura 12.10 son lineales.

12.33. Si el sistema de la Figura 12.12 está a la temperatura T_1 y contiene 2,00 moles de B y consiste en vapor únicamente, dé la desigualdad que debe cumplir el número de moles de C presentes.

12.34. Si el sistema de la Figura 12.12 está a una temperatura T_1 y contiene 4,00 moles de B y 3,00 moles de C, calcule el número de moles de B y C presentes en cada fase.

12.35. El benceno (ben) y el tolueno (tol) forman disoluciones casi ideales. Sus presiones de vapor a 20 °C son $P^*_{ben} = 74{,}7$ torr y $P^*_{tol} = 22{,}3$ torr. Represente el diagrama de fases líquido-vapor de P frente a x_{ben} para las disoluciones de benceno-tolueno a 20 °C.

12.36. En el sistema de la Figura 12.12, suponga que se calienta una disolución líquida con fracción molar de B igual a 0,30 en un recipiente cerrado, mantenido a la presión constante del diagrama. (*a*) Calcule la composición del primer vapor formado. (*b*) Calcule la composición de la última gota de líquido que se vaporiza. (*c*) Calcule la composición de cada una de las fases presentes cuando se ha vaporizado la mitad de los moles de líquido.

Sección 12.7

12.37. El profesor Blitzstein pidió a los alumnos descifrar cuántos grados de libertad hay en la región de dos fases de la Figura 12.16. Regina contestó: «Con dos fases, dos componentes y sin reacciones o restricciones estequiométricas, f debería ser $2 - 2 + 2 = 2$, pero la Figura 12.16 es sólo la sección recta del diagrama completo tridimensional y P está restringida a ser constante en esta sección recta, así que f es 1.» Horacio contestó: «Este asunto de la regla de las fases me marea un poco. Todo lo que yo sé es que podemos ir hacia arriba o hacia abajo en la zona bifásica de la Figura 12.16, esto hace variar T, y podemos ir a la izquierda o a la derecha y esto varía x_B. Puesto que las dos variables intensivas T y x_B pueden variar en esta región, f debe ser 2.» ¿Quién tiene razón? ¿Qué error comete el otro estudiante?

12.38. Utilice la Figura 12.17*b* para determinar las masas de agua y de nicotina que se encuentran presentes cuando se mezclan 10 g de nicotina y 10 g de agua a 80 °C y 1 atm.

12.39. En una mezcla líquida compuesta por pesos iguales de agua y nicotina a 80 °C, la masa de la fase más rica en agua es 20 g. Utilice la Figura 12.17*b* para calcular la masa de agua y la masa de nicotina en la fase pobre en agua.

12.40. El agua y el fenol son parcialmente miscibles a 50 °C. Cuando se mezclan estos dos líquidos a 50 °C y 1 atm, el contenido en agua en el equilibrio es del 89 % en peso para cada fase y del 37,5 % en peso para la otra. Si se mezclan 6,00 g de fenol y 4,00 g de agua a 50 °C y 1 atm, calcule la masa de agua y la masa de fenol presentes en cada fase en el equilibrio, empleando (*a*) la regla de la palanca; (*b*) la ley de conservación de la materia (sin utilizar la regla de la palanca).

12.41. Para el DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) a 25 °C, $\log K_{ow} = 6{,}91$. Si 100 mg de DDT, 80 g de agua y 10 g de 1-octanol están en equilibrio a 25 °C, calcule la masa de cada sustancia presente en cada fase La densidad del 1-octanol a 25 °C es 0,83 g/cm^3. Para hallar la densidad de cada fase suponga que $\Delta_{mez} V = 0$.

12.42. Para el naftaleno a 25 °C, $\log K_{ow} = 3{,}30$. Calcule ΔG°_t en la transferencia de naftaleno desde la fase rica en agua a la fase rica en octanol.

Sección 12.8

12.43. Sin recurrir al texto, haga el esquema de un diagrama de fases sólido-líquido, a P constante, de T frente a x_B, si B y C forman líquidos completamente miscibles y sólidos completamente inmiscibles. Para cada área y en cada línea

horizontal, establezca qué fase o fases están presentes, qué sustancias están en cada fase y determine el número de grados de libertad.

12.44. Sean los siguientes puntos de fusión y entalpías de fusión: benceno, 5,5 °C, 30,4 cal/g; ciclohexano (C_6H_{12}), 6,6 °C, 7,47 cal/g. Dibuje el diagrama de fases sólido-líquido T-x_B para estos dos compuestos y calcule la temperatura eutéctica y la composición eutéctica. Suponga que las disoluciones líquidas son ideales y que no se forma ninguna disolución sólida; desprecie la dependencia de $\Delta_{fus}H$ con la temperatura. Compare sus resultados con los valores eutécticos experimentales, $-42\frac{1}{2}$ °C y $73\frac{1}{2}$ % molar en ciclohexano.

12.45. Cuando se enfría un fundido de Zn + Mg, se observan rupturas y paradas a las siguientes temperaturas (en °C), siendo W_{Zn} el porcentaje en peso de cinc:

W_{Zn}	0	10	20	30	40
Ruptura	...	623°	566°	530°	443°
Parada	651°	344°	343°	347°	344°
W_{Zn}	50	60	70	80	84,3
Ruptura	356°	437°	517°	577°	...
Parada	346°	346°	347°	343°	595°
W_{Zn}	90	95	97	97,5	100
Ruptura	557°	456°	...	379°	...
Parada	368°	367°	368°	368°	419°

Debido a los errores experimentales, la temperatura de las paradas eutécticas varía ligeramente de una medida a la siguiente. Dibuje el diagrama de fases de T frente al porcentaje en peso del Zn e identifique todas las regiones.

12.46. (*a*) Utilice los datos que se presentan a continuación para hacer un esquema del diagrama de fases sólido-líquido del sistema H_2O-NaCl en forma de T frente al porcentaje en peso de NaCl hasta 100 °C; identifique todas las regiones con las fases presentes. Los componentes forman el compuesto NaCl · $2H_2O$, que funde incongruentemente a la temperatura peritéctica de 0,1 °C. El punto de fusión del hielo es (¡sorpresa!) 0,0 °C. La temperatura eutéctica del equilibrio líquido + $H_2O(s)$ + NaCl · $2H_2O(s)$ es −21 °C, y el punto eutéctico aparece a una composición del 23 % en peso de NaCl. El punto de congelación de una disolución acuosa al 13 % en peso de NaCl es −9 °C. La solubilidad del NaCl en agua es de 26 g de NaCl en 74 g de H_2O a 0,1 °C y aumenta hasta 28 g de NaCl por cada 72 g de H_2O a 100 °C. (*b*) Si una disolución acuosa de NaCl se evapora hasta la sequedad a 20 °C, ¿qué sólido(s) se obtiene(n)? (*c*) Describa lo que ocurre cuando se enfría lentamente un sistema cuya composición global es del 80 % en peso de NaCl desde 20 °C hasta −10 °C. ¿Existe hielo a −10 °C?

12.47. Dibuje un esquema con varias curvas de enfriamiento para el sistema Cu-Ag de la Figura 12.22, mostrando los diferentes tipos de comportamiento que se observan.

12.48. Dibuje un esquema con varias curvas de enfriamiento para el sistema de la Figura 12.26*c*, mostrando los diferentes tipos de comportamiento que se observan.

12.49. El Bi y el Te forman el compuesto sólido Bi_2Te_3, que funde congruentemente alrededor de 600 °C. El Bi y el Te funden a una temperatura aproximada de 300 y 450 °C, respectivamente. El Bi_2Te_3 sólido es parcialmente miscible a cualquier temperatura tanto con el Bi sólido como con el Te sólido. Dibuje un esquema del aspecto del diagrama de fases sólido-líquido T-x_B para el sistema Bi-Te; identifique todas las regiones del mismo.

12.50. El diagrama de fases sólido-líquido T-x_B del sistema Fe-Au se puede considerar como la intersección de una laguna de miscibilidad en fase sólida con una zona de transición de fases sólido-líquido que presenta un mínimo para $x_{Au} = 0{,}8$. La laguna de miscibilidad corta a la zona de transición de fases en $x_{Au} = 0{,}1$ y $x_{Au} = 0{,}3$. El Fe posee un punto de fusión más alto que el Au. Haga un esquema del diagrama de fases e identifique todas sus regiones.

12.51. El diagrama de fases sólido-líquido del sistema agua-ácido nítrico indica la formación de los siguientes compuestos con fusión congruente (los puntos de fusión se indican entre paréntesis): $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (−18 °C) y $HNO_3 \cdot H_2O$ (−38 °C). El punto de fusión del HNO_3 es −41 °C. Al atravesar el diagrama de fases desde el H_2O hasta el HNO_3, las temperaturas eutécticas que se encuentran son −43, −42 y −66 °C. Todos los sólidos son completamente inmiscibles. Dibuje el diagrama de fases sólido-líquido.

Sección 12.10

12.52. (*a*) El calor de fusión del naftaleno es 147 J/g y su punto de fusión es 80 °C. Estime la solubilidad (en la escala de fracciones molares) del naftaleno en benceno a 25 °C y compare su resultado con el valor experimental 0,296. Utilice una versión de la Ecuación (12.46). (*b*) Calcule la solubilidad (en la escala de fracciones molares) del naftaleno en tolueno a 25 °C y compare su resultado con el valor experimental $x(C_{10}H_8) = 0{,}286$. (*c*) Para el antraceno ($C_{14}H_{10}$), $\Delta_{fus}H = 162$ J/g y su punto de fusión es 216 °C. Estime la solubilidad del antraceno en benceno a 60 °C.

12.53. Utilice la Figura 12.29 para calcular cuántos moles de naftaleno se disolverán en 1,00 kg de benceno a $52\frac{1}{2}$ °C.

12.54. La temperatura eutéctica para el agua con Li_2SO_4 es −23 °C. La solubilidad del Li_2SO_4 en agua disminuye cuando T aumenta desde −23 °C hasta 160 °C, y aumenta por encima de 160 °C. Haga un esquema de la parte del diagrama de fases sólido-líquido que se encuentra por debajo de 200 °C.

Sección 12.11

12.55. En la hoja de cálculo de la Figura 12.31 cambie W a −(600 K)R y calcule el diagrama de fases líquido-líquido.

¿Tiene sentido el resultado en virtud del significado físico de W? Explíquelo.

12.56. En la hoja de cálculo de la Figura 12.31, W varía con la temperatura según la expresión $W = R(600\text{ K} - 0{,}36T)$. Calcule el diagrama de fases líquido-líquido.

12.57. (*a*) En la hoja de cálculo de la Figura 12.31, W varía con la temperatura según la expresión $W = R(3T - 200\text{ K})$. Calcule el diagrama de fases líquido-líquido. (*b*) Repítalo para $W = R(3T - 265\text{ K})$.

12.58. (*a*) Examine los resultados del Ejemplo 12.6 y de los Problemas 12.55, 12.56 y 12.57 y formule una hipótesis que relacione la temperatura crítica de la disolución con el valor de W/R a la temperatura crítica de la disolución en una disolución simple. (*b*) En la Figura 12.31, cambie W a $W = R[3{,}5T - 200\text{ K} - (0{,}0020\text{ K})(T/\text{K})^2]$ y calcule el diagrama de fases en todo el intervalo de 200 a 600 K. ¿Satisfacen sus resultados la hipótesis que ha formulado en el apartado (*a*)?

12.59. Demuestre que en la expresión final de G, para el sistema de la hoja de cálculo de la Figura 12.31, las cantidades de μ_D^* y μ_E^* permanecen constantes en el proceso cuando varían n_D^α y n_E^α. Por lo tanto, los valores de μ_D^* y μ_E^* no pueden afectar la minimización de G.

Sección 12.12

12.60. Sea $K_{\text{ac,ac}}$ el coeficiente de reparto de la acetona, a 30 °C, entre las fases, rica en agua y rica en éter. Use la Figura 12.33 para contestar las siguientes preguntas: (*a*) Cuando la concentración de acetona aumenta en las dos fases, ¿$K_{\text{ac,ac}}$ aumenta, disminuye o permanece constante? (*b*) ¿Los valores de $K_{\text{ac,ac}}$ son menores, iguales o mayores que 1?

12.61. En el sistema ternario de la Figura 12.33, establezca un sistema de coordenadas rectangulares con x(éter) en el eje y y $x(H_2O)$ en el eje x y dibuje un esquema del aspecto general del diagrama de fases con esas coordenadas. Los ingenieros químicos utilizan con frecuencia coordenadas rectangulares en vez de coordenadas triangulares para los sistemas ternarios.

12.62. Demuestre que $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$ en la Figura 12.32*a*. (*Sugerencia*: Dibuje las líneas DA, DB y DC y recuerde que el área de un triángulo es igual a un medio del producto de la base por la altura.)

12.63. (*a*) A partir de la Figura 12.33, utilice una regla para estimar las fracciones molares que componen las fases existentes en el punto G. (*b*) Suponga que el sistema ternario del punto G está constituido por un total de 40 moles. Calcule el número de moles de cada componente en cada fase.

12.64. Para el sistema agua (1), acetato de etilo (2) y acetona (3) a 30 °C y 1 atm, las composiciones en fracciones molares de los pares de fases líquidas α y β en equilibrio son:

x_2^α	x_3^α	x_2^β	x_3^β
0,016	0,000	0,849	0,000
0,018	0,011	0,766	0,061
0,020	0,034	0,618	0,157
0,026	0,068	0,496	0,241
0,044	0,117	0,320	0,292
0,103	0,206	0,103	0,206

donde el último conjunto de datos representa el punto crítico isotermo de la disolución. (*a*) Dibuje el diagrama de fases ternario incluyendo las líneas de conjunción; utilice papel comercial con coordenadas triangulares. (*b*) Suponga que se mezclan 0,10 moles de acetona, 0,20 moles de acetato de etilo y 0,20 moles de agua a 30 °C y 1 atm. Calcule la masa de cada componente existente en cada fase en equilibrio.

12.65. En la Figura 12.33, dibuje las líneas verticales que parten de F, G y H y las líneas horizontales que pasan por F y G; a continuación, utilice (12.49) para demostrar que $\overline{FG}n_F = \overline{GH}n_H$.

General

12.66. (*a*) Un vaso de precipitados A contiene 20 cm^3 de H_2O pura, otro vaso B contiene 20 cm^3 de una disolución de NaCl al 5 % en peso. Los vasos tienen una capacidad de 400 cm^3 y se encuentran introducidos en una caja cerrada no aislante al calor. Describa el estado de equilibrio de este sistema. (*b*) El vaso de precipitados A contiene 0,0100 moles de sacarosa disueltos en 100 g de agua. El vaso de precipitados B contiene 0,0300 moles de sacarosa en 100 g de agua. Calcule el contenido de cada vaso en el equilibrio si el volumen en cada vaso es de 400 cm^3 y se encuentran en el interior de una caja cerrada conductora del calor.

12.67. La miscibilidad parcial en estado líquido de un sistema binario corresponde a desviaciones positivas muy grandes de la idealidad, por lo que la zona de transición de fases líquido-vapor presenta un máximo en el diagrama P-x_A y un mínimo en el diagrama T-x_A. Por lo tanto, cuando los líquidos son parcialmente miscibles, el diagrama de fases líquido-vapor T-x_A muestra la intersección de una laguna de miscibilidad con una zona de transición de fases que presenta un mínimo. Este diagrama de fase líquido-vapor es semejante al de la Figura 12.22, que también muestra la intersección de una laguna de miscibilidad y una zona de transición de fases con un mínimo. Dibuje un esquema del diagrama líquido-vapor T-x_A para la miscibilidad parcial en fase líquida; identifique todas las regiones y las líneas de tres fases.

12.68. Dos sistemas A y B se encuentran a la misma temperatura T_1. Los dos sistemas se mezclan en un recipiente cerrado adiabáticamente. ¿Es posible que la temperatura final sea menor que T_1? Si su respuesta es afirmativa, dé uno o más ejemplos.

12.69. Escriba el número de grados de libertad existentes (*a*) en la zona líquida de la Figura 12.12; (*b*) en la zona de dos fases de la Figura 12.16; (*c*) a lo largo de la línea horizontal de la Figura 12.22. En cada caso, establezca qué variables intensivas constituyen los grados de libertad.

12.70. El diagrama de fases líquido-vapor T-x_B del sistema etanol-acetato de etilo a $P = 1{,}00$ atm muestra un azeótropo que hierve a 71,8 °C. Calcule los coeficientes de actividad (de acuerdo con el Convenio 1) del etanol y del acetato de etilo en esta mezcla azeotrópica líquida, teniendo en cuenta que las presiones de vapor de los componentes puros a 71,8 °C son 581 torr para el etanol y 631 torr para el acetato de etilo.

12.71. Para el sistema líquido-líquido compuesto por agua (ag) y benceno (ben) a 25 °C y 1 atm, las fracciones molares del benceno en las dos fases líquidas α y β en equilibrio entre sí son $x^{\alpha}_{ben} = 0{,}000405$ y $x^{\beta}_{ben} = 0{,}99700$. (*a*) Empleando aproximaciones razonables, estime los coeficientes de actividad (Convenio 1) del agua y del benceno en cada fase líquida en equilibrio a 25 °C y 1 atm. (*Sugerencia*: Algunos coeficientes de actividad se pueden aproximar a 1.) (*b*) Calcule la presión de vapor de una disolución saturada de agua en benceno a 25 °C, teniendo en cuenta que las presiones de vapor de los componentes puros a 25 °C son $P^*_{ag} = 23{,}8$ torr y $P^*_{ben} = 95{,}2$ torr. (*c*) Calcule la presión de vapor de una disolución saturada de benceno en agua a 25 °C.

12.72. Cuando se agita agua con benceno, se obtienen dos fases líquidas en equilibrio: una disolución saturada con una pequeña cantidad de benceno en agua y una disolución saturada con una pequeña cantidad de agua en benceno. Demuestre que la presión de vapor parcial del benceno en equilibrio con una disolución saturada de benceno en agua es igual a la presión de vapor parcial del benceno en equilibrio con una disolución saturada de agua en benceno a la misma temperatura, suponiendo que los vapores tienen comportamiento ideal. (*Sugerencia*: Plantéelo en términos de potenciales químicos.)

12.73. Cierta disolución acuosa de un sólido no-electrólito de bajo peso molecular congela a –0,64 °C. Para esta disolución, estime (*a*) el punto de ebullición normal; (*b*) la presión de vapor a 25 °C; (*c*) la presión osmótica a 20 °C. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23,76 torr.

12.74. Para un diagrama de fases T-x_B a P constante de un sistema binario B + C, considérense dos puntos diferentes R y S en la línea de conjunción en una zona bifásica ($\alpha + \beta$). Establezca si cada una de las siguientes magnitudes tienen el mismo o diferente valor en los dos estados correspondientes a los puntos R y S: (*a*) T; (*b*) P; (*c*) x^{α}_B; (*d*) x^{β}_B; (*e*) x_B global; (*f*) n^{α}/n^{β}.

12.75. ¿Verdadero o falso? (*a*) La adición de una pequeña cantidad de una impureza soluble a un líquido puro disminuye siempre el punto de congelación. (*b*) La adición de una pequeña cantidad de una impureza soluble a un líquido puro debe hacer disminuir el punto de congelación si se congela únicamente el disolvente puro. (*c*) Una disolución líquida de dos sustancias siempre se congela en toda su extensión a una temperatura única. (*d*) Una disolución líquida de dos sustancias nunca congelará en toda su extensión a una temperatura única. (*e*) La presión parcial P_B del vapor de B (supuesto ideal) en equilibrio con una disolución no ideal de B y C debe aumentar siempre cuando la fracción molar de B en la disolución aumenta a temperatura constante. (*f*) En un sistema de dos fases binario, cuanto más cercano esté el punto de una línea de conjunción a una fase, mayor proporción de esa fase estará presente. (*g*) En un sistema binario (B + C) bifásico ($\alpha + \beta$), $n^{\alpha}_B l^{\alpha} = n^{\beta}_B l^{\beta}$, donde l^{α} y l^{β} son las distancias de un punto sobre la línea de conjunción a los extremos de dicha línea. (*h*) En un diagrama de fases de un sistema binario B + C , a T constante (o P constante), dos puntos diferentes P y Q sobre la misma línea de conjunción en una zona de dos fases que contiene las fases α y β corresponden estados con el mismo valor de x^{β}_B pero con diferentes valores de x_B global. (*i*) Un sistema en equilibrio con las sustancias i y k presentes en la fase β debe tener $\mu^{\beta}_i = \mu^{\beta}_k$. (*j*) Si un sistema de dos fases en equilibrio, conteniendo una fase líquida y una fase de vapor que no están separadas por nada, y si los efectos del campo gravitatorio terrestre son despreciables, entonces la presión de vapor iguala la presión en el interior del líquido. (*k*) En un sistema bifásico líquido-vapor con dos componentes, $x_{B,global} = x^{l}_B + x^{v}_B$.

CAPÍTULO

13

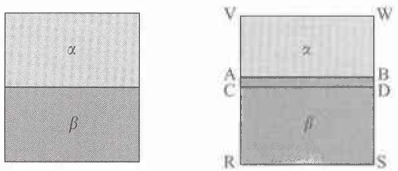
QUÍMICA DE SUPERFICIES

Las moléculas en la superficie de una fase están en un ambiente diferente de las que están en el interior de la fase. La química de superficies se ocupa de los sistemas en los que los efectos superficiales son importantes. Los efectos superficiales son de tremenda significación industrial y biológica. Muchas reacciones se producen con más presteza sobre la superficie de catalizadores, y la catálisis heterogénea es importante en la síntesis de productos químicos industriales. Temas tales como lubrificación, corrosión, adhesión, detergentes y reacciones en células electroquímicas implican efectos superficiales. Muchos productos industriales son coloides (Sec. 13.6) con grandes áreas superficiales. El problema de funcionamiento de las membranas celulares biológicas pertenece al estudio de superficies.

13.1

LA INTERFASE

Hasta el momento hemos venido considerando en este libro que cualquier fase de un sistema termodinámico es estrictamente homogénea, con propiedades intensivas constantes en el seno de toda la fase. Sin embargo, cuando se tienen en cuenta los efectos superficiales, es evidente que cada fase no es homogénea en toda su extensión. Por ejemplo, en un sistema compuesto por las fases α y β (Fig. 13.1*a*), las moléculas que se encuentran en la zona de contacto entre las fases α y β, o muy próximas a ella, tienen claramente un entorno molecular distinto al de las moléculas que se encuentran en el interior de cada una de las fases. La región tridimensional de contacto entre las fases α y β en la cual las moléculas interac-



(*a*) (*b*)

FIGURA 13.1
(*a*) Sistema bifásico. (*b*) Capa interfacial entre dos fases.

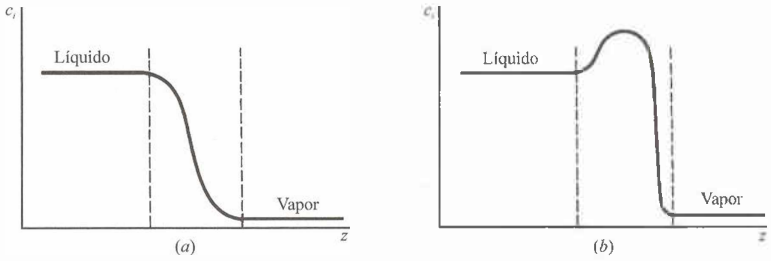


FIGURA 13.2
Variación en la concentración de un componente al pasar del seno de la fase líquida al seno de la fase vapor.

cionan con moléculas de ambas fases se denomina **capa interfacial, capa superficial** o **interfase**. El espesor de esta región es de unas pocas moléculas siempre que no existan iones presentes. (Las fuerzas intermoleculares entre moléculas neutras son despreciables a partir de la distancia equivalente a tres diámetros moleculares; véase la Sección 2.11.) El término **interfase** se refiere a la superficie geométrica, aparentemente bidimensional, que separa las dos fases*.

La Figura 13.1*b* es un dibujo esquemático de la sección transversal de un sistema bifásico con una superficie interfacial plana. Todas las moléculas contenidas entre los planos VW y AB tienen el mismo entorno y forman parte exclusivamente de la fase α; todas las moléculas que se encuentran entre los planos CD y RS tienen el mismo entorno y forman parte exclusivamente de la fase β. La capa interfacial (cuyo espesor se ha exagerado enormemente en la figura) está compuesta por las moléculas comprendidas entre los planos AB y CD.

Dado que el espesor de la capa interfacial es tan sólo de unos pocos diámetros moleculares, en la mayoría de los casos sólo una fracción extremadamente pequeña de las moléculas del sistema se incluyen en esta capa, y la influencia de los efectos superficiales sobre las propiedades del sistema es prácticamente despreciable. En este capítulo se consideran aquellos sistemas cuyos efectos superficiales son significativos; sistemas coloidales, por ejemplo, con una relación superficie/volumen elevada, y sistemas gas-sólido, en los que una cantidad importante de gas puede ser adsorbida sobre la superficie del sólido.

La capa interfacial es una zona de transición entre las fases α y β, y no es homogénea. Es decir, sus propiedades varían desde aquellas que corresponden a la fase α hasta las que caracterizan la fase β. Por ejemplo, si β es una disolución líquida y α es el vapor en equilibrio con la disolución, cálculos aproximados basados en la mecánica-estadística y razonamientos físicos indican que la concentración c_i de un componente i puede variar a lo largo de z (la coordenada vertical en la Figura 13.1*b*) de alguna de las formas que se muestran en la Figura 13.2. Las líneas discontinuas marcan los límites de la capa interfacial, y corresponden a los planos AB y CD de la Figura 13.1*b*. Cálculos mecano-estadísticos y estudios de la luz reflejada por interfases indican que la capa interfacial entre un líquido puro y su vapor tiene un espesor medio de unos tres diámetros moleculares. Para interfases sólido-sólido, sólido-líquido y sólido-gas, la transición entre fases suele ser más brusca que para la interfase líquido-vapor de la Figura 13.2.

---

* El término interfaz viene definido en el Diccionario de la Real Academia como Zona de comunicación o acción de un sistema sobre otro. El término interfase, por el contrario, no se encuentra recogido en este Diccionario (20.ª ed., 1984). Dado que interfaz no se suele utilizar en el lenguaje científico habitual, cuando en el texto sea necesario especificar claramente la superficie geométrica que separa dos fases emplearemos la expresión superficie interfacial; utilizando el término interfase, más frecuente, en el resto de los casos (*N. del t*).

Debido a las diferencias en las interacciones intermoleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción intermolecular distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase. Por tanto, un cambio adiabático en el área de la superficie interfacial existente entre α y β cambiaría la energía interna U del sistema.

Por ejemplo, consideremos un líquido en equilibrio con su vapor (Fig. 13.3). Recuérdese, a partir de la flecha de la Figura 4.4, que las interacciones intermoleculares en un líquido disminuyen su energía interna. Las moléculas situadas en la superficie del líquido experimentan menos atracciones por parte de otras moléculas del líquido que las moléculas que se encuentran en el interior de la fase líquida, por lo que presentan una energía media superior a la de las moléculas en el seno de la fase líquida. La concentración de moléculas en la fase vapor es tan baja que podemos ignorar las interacciones entre moléculas de la fase vapor y moléculas en la superficie del líquido. Es necesario realizar trabajo para aumentar el área de la superficie interfacial líquido-vapor de la Figura 13.3, ya que dicho aumento implica la existencia de menos moléculas en el interior de la fase líquida y de más moléculas en la capa superficial. Normalmente, el trabajo que se invierte en aumentar el área de la superficie interfacial entre dos fases es positivo. Por este motivo, el sistema tiende a adoptar una configuración en la que presente un área superficial mínima. Así, una gota aislada de líquido es esférica, ya que la esfera es la forma tridimensional con menor relación superficie/volumen.

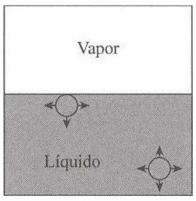


FIGURA 13.3
Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas de un líquido.

Sea $\mathcal{A}$ el área de la superficie interfacial comprendida entre las fases α y β. El número de moléculas contenidas en la región interfacial es proporcional a $\mathcal{A}$. Supongamos que se lleva a cabo un proceso reversible que aumenta el área de la superficie interfacial en $d\mathcal{A}$. El aumento en el número de moléculas en la región de la interfase es proporcional a $d\mathcal{A}$, por lo que el trabajo necesario para aumentar el área interfacial es proporcional a $d\mathcal{A}$. Vamos a emplear para la constante de proporcionalidad el símbolo $\gamma^{\alpha\beta}$, donde los superíndices indican que el valor de esta constante depende de la naturaleza de las fases en contacto. El trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial es entonces $\gamma^{\alpha\beta}\, d\mathcal{A}$. La magnitud $\gamma^{\alpha\beta}$ se denomina **tensión interfacial** o **tensión superficial**. Cuando una de las fases es un gas, el término «tensión superficial» es el que se usa con mayor frecuencia. Como es necesario un trabajo positivo para aumentar $\mathcal{A}$, el valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es positivo. Cuanto mayores son las interacciones intermoleculares en un líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas desde el interior del líquido hasta la superficie, por lo que el valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es también mayor.

Además del trabajo $\gamma^{\alpha\beta}\, d\mathcal{A}$ necesario para cambiar la superficie interfacial, existe un trabajo $-P\, dV$ asociado con cualquier cambio de volumen, siendo P la presión en el interior de cada fase y V el volumen total del sistema. Por tanto, el trabajo realizado sobre un sistema cerrado formado por las fases α y β es

$$dw_{\text{rev}} = -P\, dV + \gamma^{\alpha\beta}\, d\mathcal{A} \qquad \text{interfase plana} \qquad \textbf{(13.1)*}$$

Tomaremos (13.1) como definición de $\gamma^{\alpha\beta}$ para un sistema bifásico cerrado con una superficie interfacial plana. El motivo de puntualizar que la superficie interfacial sea plana quedará claro en la próxima sección. A partir de (13.1), si el pistón de la Figura 13.5 se desplaza lentamente una distancia infinitesimal, se realiza sobre el sistema un trabajo $-P\, dV + \gamma^{\alpha\beta}\, d\mathcal{A}$.

El término **tensión superficial del líquido α** se refiere a la tensión interfacial $\gamma^{\alpha\beta}$ de un sistema compuesto por un líquido α en equilibrio con su vapor β. Las

tensiones superficiales de los líquidos se miden normalmente frente al aire. Cuando la fase β es un gas inerte a una presión baja o moderada, el valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es casi independiente de la composición de β.

Como vamos a considerar sistemas con una sola interfase, de aquí en adelante vamos a simbolizar $\gamma^{\alpha\beta}$ simplemente mediante γ.

La tensión superficial γ tiene unidades de trabajo (o energía) por unidad de área. Las unidades para γ en el sistema cgs son ergs/cm^2, o lo que es lo mismo, dinas/cm, ya que 1 erg = 1 dina cm. Las unidades del SI para γ son J/m^2 = N/m. El lector puede verificar que

$$1 \text{ erg/cm}^2 = 1 \text{ dina/cm} = 10^{-3} \text{ J/m}^2 = 10^{-3} \text{ N/m} = 1 \text{ mN/m} = 1 \text{ mJ/m}^2 \qquad (13.2)$$

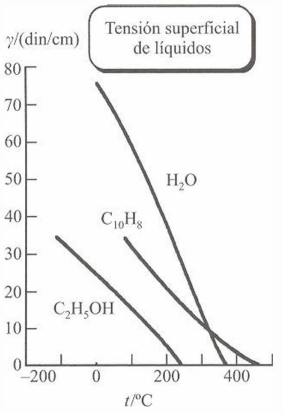


FIGURA 13.4
Dependencia de la tensión superficial con la temperatura para varios líquidos. γ toma el valor cero en el punto crítico. $C_{10}H_8$ es naftaleno.

Para la mayoría de los líquidos orgánicos e inorgánicos, los valores de γ a temperatura ambiente se encuentran comprendidos entre 15 y 50 dinas/cm. Para el agua, γ tiene un valor muy alto, 73 dinas/cm a 20 °C, debido a la intensidad de las fuerzas intermoleculares asociadas con el enlace de hidrógeno. Los metales líquidos tienen tensiones superficiales muy elevadas; la del Hg a 20 °C es 490 dinas/cm. Para una interfase líquido-líquido donde cada líquido esté saturado del otro, γ es normalmente menor que la tensión superficial del líquido puro que tenga mayor tensión superficial. La determinación de γ se trata en la Sección 13.2.

Cuando la temperatura de un líquido en equilibrio con su vapor aumenta, las dos fases van siendo cada vez más parecidas, hasta que a la temperatura crítica T_c la interfase líquido-vapor desaparece y existe una fase única. Para T_c, el valor de γ debe ser 0, y cabe esperar que el valor de γ de un líquido disminuya de forma continua cuando T va aumentando hasta llegar a la temperatura crítica. Una ecuación empírica (debida a Katayama y Guggenheim) que reproduce el comportamiento de $\gamma(T)$ para muchos líquidos es

$$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^{11/9} \qquad (13.3)$$

donde γ_0 es un parámetro empírico característico del líquido considerado. Como 11/9 es próximo a 1, tenemos $\gamma \approx \gamma_0 - \gamma_0 T/T_c$, y γ disminuye de forma aproximadamente lineal cuando T aumenta. La Figura 13.4 representa γ frente a T para diversos líquidos.

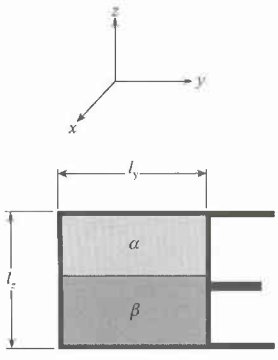


FIGURA 13.5
Sistema bifásico confinado por un pistón.

La magnitud P de (13.1) es la presión en el interior de las fases α y β del sistema. Sin embargo, debido a la tensión superficial, P no es igual a la presión ejercida por el pistón de la Figura 13.5 cuando el sistema y el pistón están en equilibrio. Supongamos que el sistema se encuentra contenido en una caja rectangular de dimensiones l_x, l_y y l_z, donde los ejes x, y y z se muestran en la Figura 13.5. Consideremos que el pistón se desplaza una distancia dl_y para realizar un trabajo dw_{rev} sobre el sistema, y que el pistón ejerce una fuerza F_{pist} sobre el sistema. El trabajo que realiza el pistón es $dw_{rev} = -F_{pist}\, dl_y$ [Ec. (2.10)]. Utilizando (13.1) se obtiene $F_{pist}\, dl_y = -P\, dV + \gamma\, d\mathcal{A}$. El volumen del sistema es $V = l_x l_y l_z$ y $dV = l_x l_z\, dl_y$. El área de la interfase entre las fases α y β es $\mathcal{A} = l_x l_y$ y $d\mathcal{A} = l_z\, dl_y$. Por tanto, $F_{pist}\, dl_y = -Pl_x l_z\, dl_y + \gamma l_x\, dl_y$ y

$$F_{pist} = -Pl_x l_z + \gamma l_x \qquad (13.4)$$

La presión P_{pist} ejercida por el pistón es $-F_{pist}/\mathcal{A}_{pist} = -F_{pist}/l_x l_z$, siendo $\mathcal{A}_{pist}$ el área del pistón. F_{pist} está orientada en la dirección negativa del eje y y es por tanto

negativa; la presión es una magnitud positiva, por lo que se ha añadido un signo menos. Dividiendo (13.4) por $\mathcal{A}_{\text{pist}} = l_x l_z$ se obtiene

$$P_{\text{pist}} = P - \gamma/l_z \tag{13.5}$$

El término γ/l_z es casi siempre muy pequeño frente a P. Con unos valores típicos de $l_z = 10$ cm y $\gamma = 50$ dinas/cm, se encuentra $\gamma/l_z = 5 \times 10^{-6}$ atm (Prob. 13.7).

Al igual que la fuerza que ejerce un cuerpo A sobre otro cuerpo B es igual y de signo contrario a la que ejerce B sobre A (tercera ley de Newton), la Ecuación (13.4) indica que el sistema realiza una fuerza $Pl_x l_z - \gamma l_x$ sobre el pistón. La presencia de la interfase da lugar a la aparición de una fuerza γl_x, que ejerce el sistema sobre pistón, en una dirección opuesta a la fuerza asociada con la presión P del sistema. La magnitud l_x es la longitud de la línea de contacto de la interfase con el pistón, por lo que γ es la *fuerza por unidad de longitud* que actúa sobre el pistón como resultado de la existencia de la interfase. Desde un punto de vista mecánico, el sistema se comporta como si las dos fases estuvieran separadas por una membrana delgada tensa. Este es el origen del nombre «tensión superficial» para γ. Los insectos que se mantienen sobre la superficie del agua aprovechan la tensión superficial.

En el interior de las fases α y β de las Figuras 13.1 y 13.5, la presión es uniforme e igual a P en todas las direcciones. En la interfase, la presión en la dirección z es igual a P, pero no lo es en las direcciones x e y. Por el contrario, como la presión (13.5) del pistón es menor que la presión P del interior de las fases, P_y (la presión del sistema en la dirección y) en la interfase es menor que P. Por simetría, $P_x = P_y$ en la interfase. La interfase no es homogénea, y las presiones P_x y P_y en esta región dependen de la coordenada z. Como la interfase es extremadamente delgada, hablar de una propiedad macroscópica como la presión en esta zona es sólo una aproximación.

Las ecuaciones que se van a deducir en este capítulo son en principio aplicables a cualquier clase de interfase en equilibrio. Sin embargo, resulta difícil la medida de la tensión superficial de un sólido.

13.2

INTERFASES CURVAS

Cuando la interfase entre dos fases α y β tiene forma curva, la tensión superficial hace que las presiones de equilibrio en el interior de las fases α y β sean diferentes. Esto se puede apreciar a partir de la Figura 13.6*a*. Si el pistón inferior se empuja de forma reversible provocando un aumento de la fase α contenida en la región cónica (a la vez que parte de la fase β es expulsada de la región cónica a través del canal

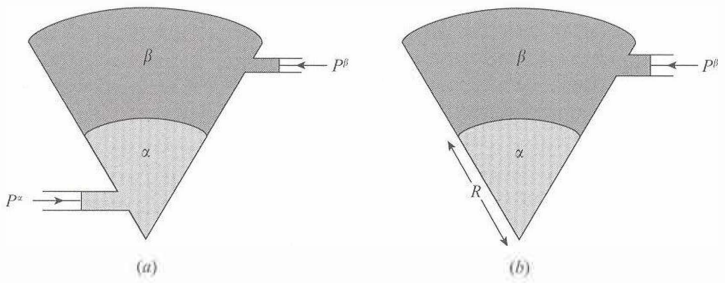


FIGURA 13.6
Sistemas bifásicos con interfase curva.

superior), la interfase curva asciende, con lo que aumenta el área $\mathcal{A}$ de la superficie interfacial comprendida entre α y β. Como es necesario realizar trabajo para aumentar $\mathcal{A}$, se necesita una fuerza mayor para empujar el pistón inferior que para empujar el pistón superior (que daría lugar a una disminución de $\mathcal{A}$). Hemos demostrado que $P^\alpha > P^\beta$, siendo α la fase que se encuentra en el lado cóncavo de la interfase curva. (De forma alternativa, si imaginamos que las fases α y β están separadas por una membrana delgada tensa, esta membrana hipotética daría lugar a una fuerza neta hacia abajo sobre la fase α, haciendo que P^α fuera superior a P^β.)

Para tener en cuenta esta diferencia de presiones, la definición (13.1) de γ se vuelve a escribir en la forma

$$dw_{rev} = -P^\alpha\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta + \gamma\, d\mathcal{A} \qquad \textbf{(13.6)*}$$
$$V = V^\alpha + V^\beta$$

donde $-P^\alpha\, dV^\alpha$ es el trabajo P-V realizado sobre la fase α, V^α y V^β son los volúmenes de las fases α y β, y V es el volumen total del sistema. Como el volumen de la interfase es despreciable en comparación con el volumen total de cada fase, hemos supuesto $V^\alpha + V^\beta = V$.

Para obtener la relación existente entre P^α y P^β, consideremos el dispositivo ligeramente modificado de la Figura 13.6*b*. Supondremos que la interfase es un casquete esférico. El pistón se empuja ligeramente de forma reversible, cambiando el volumen total del sistema en dV. A partir de la definición de trabajo como producto de una fuerza por un desplazamiento, que es lo mismo que (fuerza/área) × (desplazamiento × área) = presión × cambio de volumen, el trabajo que realiza el pistón sobre el sistema es $-P^\dagger\, dV$, donde $P^\dagger$ es la presión en la superficie interfacial entre el sistema y su entorno, que es donde se está aplicando la fuerza. Como $P^\dagger = P^\beta$, resulta

$$dw_{rev} = -P^\beta\, dV = -P^\beta\, d(V^\alpha + V^\beta) = -P^\beta\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta \qquad (13.7)$$

Igualando las Ecuaciones (13.7) y (13.6), se llega a

$$-P^\beta\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta = -P^\alpha\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta + \gamma\, d\mathcal{A}$$
$$P^\alpha - P^\beta = \gamma(d\mathcal{A}/dV^\alpha) \qquad (13.8)$$

Sea R la distancia entre el vértice del cono y la superficie interfacial entre las fases α y β de la Figura 13.6*b*, y sea Ω el ángulo sólido del vértice del cono. El ángulo sólido total alrededor de un punto en el espacio es de 4π estereorradianes. Por tanto, V^α es igual a $\Omega/4\pi$ veces el volumen $\frac{4}{3}\pi R^3$ de una esfera de radio R, y $\mathcal{A}$ es igual a $\Omega/4\pi$ veces el área $4\pi R^2$ de una esfera. (En la Figura 13.6*b*, toda la fase α está dentro del cono.) Tenemos

$$V^\alpha = \Omega R^3/3, \qquad \mathcal{A} = \Omega R^2$$
$$dV^\alpha = \Omega R^2\, dR, \qquad d\mathcal{A} = 2\Omega R\, dR$$

Por tanto, $d\mathcal{A}/dV^\alpha = 2/R$, y la Ecuación (13.8) para la diferencia de presión entre dos fases separadas por una interfase esférica queda

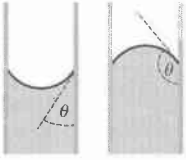
$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{R} \qquad \text{interfase esférica} \qquad (13.9)$$

La Ecuación (13.9) fue deducida independientemente por Young y por Laplace hacia 1805. Cuando $R \to \infty$ en (13.9), la diferencia de presiones se anula, como

debe ocurrir para una interfase plana. La diferencia de presiones (13.9) es importante sólo cuando R es pequeño. Por ejemplo, para una interfase agua-aire a 20 °C, $P^{\alpha} - P^{\beta}$ es 0,1 torr para $R = 1$ cm y 10 torr para $R = 0{,}01$ cm. La ecuación para la diferencia de presión de una interfase curva no esférica es más complicada que (13.9), y se omite aquí.

Una consecuencia de (13.9) es que la presión dentro de una burbuja de gas en un líquido es mayor que la presión del líquido. Otra consecuencia es que la presión de vapor de una gotita de líquido es ligeramente mayor que la presión de vapor del líquido; véase el Problema 13.35.

La Ecuación (13.9) es la base del método del **ascenso capilar** para medir la tensión superficial de las interfases líquido-vapor y líquido-líquido. Para ello se inserta un tubo capilar en el líquido, y la medida de la altura que alcanza el líquido en el tubo permite calcular γ. El lector habrá observado probablemente que la interfase agua-aire de una disolución acuosa contenida en un tubo de vidrio es curva en lugar de plana. La forma de la interfase depende de las intensidades relativas de las fuerzas de adherencia que aparecen entre el líquido y el vidrio y las fuerzas internas de cohesión del líquido. Supongamos que el líquido forma un **ángulo de contacto** θ con el vidrio (Fig. 13.7). Cuando las fuerzas de adherencia son mayores que las fuerzas de cohesión, θ se encuentra comprendido en el intervalo $0° \leq \theta < 90°$ (Fig. 13.7*a*). Cuando las fuerzas de cohesión superan a las fuerzas de adherencia, entonces $90° < \theta \leq 180°$.



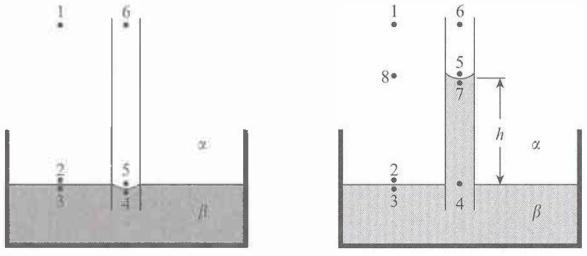
(*a*) (*b*)

FIGURA 13.7
Ángulos de contacto entre un líquido y un tubo capilar de vidrio.

Supongamos que $0° \leq \theta < 90°$. La Figura 13.8*a* muestra la situación inmediatamente después de la introducción de un tubo capilar en un plato ancho con un líquido β. Los puntos 1 y 6 están a la misma altura en la fase α (que suele ser aire o vapor del líquido β), por lo que $P_1 = P_6$. Los puntos 2 y 5 están situados a distancias iguales por debajo de los puntos 1 y 6 en la fase α, por lo que $P_2 = P_5$. Los puntos 2 y 3 se encuentran justo por encima y justo por debajo, respectivamente, de la superficie interfacial plana en el exterior del tubo capilar, de forma que $P_2 = P_3$. Por tanto, $P_5 = P_3$. Como la interfase en el interior del tubo capilar es curva, sabemos a partir de (13.9) que $P_4 < P_5 = P_3$. Puesto que $P_4 < P_3$, la fase β no está en equilibrio, y el fluido se desplazará desde la región de alta presión alrededor del punto 3 hacia la región de menor presión alrededor del punto 4, haciendo que el fluido β ascienda dentro del tupo capilar.

La condición de equilibrio se muestra en la Figura 13.8*b*. En este caso, $P_1 = P_6$, y como los puntos 8 y 5 se encuentran a igual distancia de los puntos 1 y 6, respectivamente, $P_8 = P_5$. Además, $P_3 = P_4$, ya que la fase β se encuentra ahora en equilibrio. Restando se obtiene $P_8 - P_3 = P_5 - P_4$. Las presiones P_2 y P_3 son iguales, por lo que

$$P_8 - P_2 = P_5 - P_4 = (P_5 - P_7) + (P_7 - P_4) \qquad (13.10)$$

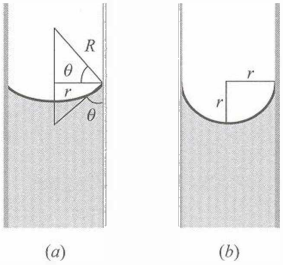


(*a*) (*b*)

FIGURA 13.8
Ascenso capilar.

donde se ha sumado y restado P_7. La Ecuación (1.9) conduce a $P_2 - P_8 = \rho_\alpha gh$ y $P_4 - P_7 = \rho_\beta gh$, donde ρ_α y ρ_β son las densidades de las fases α y β y h es el ascenso capilar. Dado que el tubo capilar es estrecho, la interfase puede considerarse como un casquete esférico, y (13.9) proporciona $P_5 - P_7 = 2\gamma/R$, donde R es el radio de la esfera. Sustituyendo en (13.10) se obtiene $-\rho_\alpha gh = 2\gamma/R - \rho_\beta gh$ y

$$\gamma = \tfrac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghR \tag{13.11}$$



(*a*) (*b*)

FIGURA 13.9
Ángulos de contacto: (*a*) $\theta \neq 0$; (*b*) $\theta = 0$.

Cuando las fases β y α son un líquido y un gas, el ángulo de contacto con el vidrio limpio es normalmente 0 (el Hg líquido es una excepción). Para $\theta = 0$, se dice que el líquido *moja el vidrio completamente*. Con un ángulo de contacto 0 y con una interfase de forma esférica, la superficie interfacial es una semiesfera y el radio R se hace igual al radio r del tubo capilar (Fig. 13.9*b*). En este caso,

$$\gamma = \tfrac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr \qquad \text{para } \theta = 0 \tag{13.12}$$

(Para obtener una ecuación ligeramente más exacta, véase el Problema 13.13.) Para $\theta \neq 0$, podemos ver a partir de la Figura 13.9*a* que $r = R \cos\theta$, por lo que $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr/\cos\theta$. Como los ángulos de contacto son difíciles de medir con precisión, el método del ascenso capilar es sólo exacto cuando $\theta = 0$.

Para el mercurio líquido en un tubo de vidrio, la interfase líquido-vapor se muestra en la Figura 13.7*b*, con $\theta \approx 140°$. En este caso se obtiene un descenso capilar en lugar de un ascenso capilar.

En la determinación de la presión osmótica en la Figura 12.5 es necesario introducir una corrección debido al ascenso capilar.

Los efectos de la capilaridad resultan familiares para todos nosotros a partir de hechos como la expansión de una gota líquida al caer sobre la ropa. Los espacios existentes entre las fibras de la ropa actúan como tubos capilares en los que se introduce el líquido. Cuando se hace un tejido impermeable, se aplica un producto químico (un polímero de silicona, por ejemplo) que da lugar a un ángulo de contacto θ mayor que 90°, por lo que el agua no penetra en el tejido.

EJEMPLO 13.1

Ascenso capilar

Para la interfase agua-aire a 25 °C y 1 atm, calcule el ascenso capilar en el interior de un tubo de vidrio cuyo diámetro interno es 0,200 mm. La tensión superficial del agua a 25 °C es 72,0 dinas/cm. Las densidades del aire y del agua a 25 °C y 1 atm son 0,001 g/cm^3 y 0,997 g/cm^3.

Sustituyendo en (13.12) se obtiene

$$72{,}0 \text{ dinas/cm} = \tfrac{1}{2}(0{,}997 - 0{,}001)(\text{g/cm}^3)(981 \text{ cm/s}^2)h(0{,}0100 \text{ cm})$$

$$h = 14{,}7 \text{ cm}$$

ya que 1 dina = 1 g cm/s^2. El valor considerable de h es consecuencia del pequeñísimo diámetro del tubo capilar.

EJERCICIO. Encontrar el diámetro interno de un capilar de vidrio en el cual el agua presenta un aumento capilar de 88 mm a 25 °C. (*Respuesta*: 0,33 mm.)

13.3 TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Existen dos aproximaciones diferentes a la termodinámica de los sistemas cuyos efectos superficiales son significativos. En 1940, Guggenheim consideró la capa interfacial como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, energía interna, entropía, etc. En 1878, Gibbs sustituyó el sistema real por un sistema hipotético en el que se introduce la presencia de la interfase por medio de una fase superficial bidimensional con volumen nulo pero valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas. Comparado con el modelo de Gibbs, el método de Guggenheim es más sencillo de visualizar y más próximo a la situación física real. Sin embargo, el método de Gibbs está más extendido, y es el que vamos a adoptar aquí.

De acuerdo a la aproximación de Gibbs, el sistema real de la Figura 13.10*a* (formado por las fases α y β y su correspondiente interfase) se sustituye por el modelo hipotético de la Figura 13.10*b*. En el modelo, las fases α y β se encuentran separadas por una superficie de espesor nulo, la **superficie divisoria de Gibbs**. Las fases α y β que se encuentran a cada lado de la superficie divisoria se definen de tal forma que tengan las mismas propiedades intensivas que existen en el interior de las fases α y β, respectivamente, del sistema real. La localización de la superficie divisoria en el modelo es en cierto sentido arbitraria, pero normalmente se sitúa en el interior o muy cerca de la interfase del sistema real. Las magnitudes medibles experimentalmente deben ser independientes de la localización de la superficie divisoria que se elija, ya que ésta es sólo una abstracción mental. Vamos a restringir el tratamiento a una interfase plana. La termodinámica de interfases curvas es un tema controvertido; véanse L. Boruvka et al., J. *Phys. Chem.*, **89**, 2714 (1985); **90**, 125 (1986); S. M. Oversteegen et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4987 (1999).

El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para hacer que el modelo hipotético tenga volumen total, energía interna, entropía y cantidades de los componentes iguales que los que existen en el sistema real. Utilizaremos el superíndice σ (sigma) para indicar las propiedades termodinámicas de la superficie divisoria. La superficie divisoria tiene espesor nulo y volumen nulo: $V^\sigma = 0$. Si V es el volumen del sistema real y V^α y V^β son los volúmenes de las fases α y β en el modelo, es necesario que $V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma$, es decir,

$$V = V^\alpha + V^\beta \tag{13.13}$$

Sean U_r^α y V_r^α la energía y el volumen de la fase α del sistema real. El cociente U_r^α/V_r^α es la energía por unidad de volumen (la *densidad de energía*) en el interior

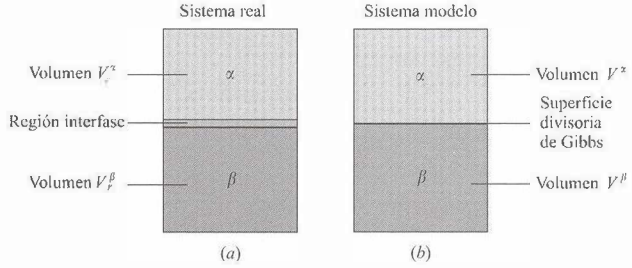


FIGURA 13.10
(*a*) Sistema bifásico. (*b*) El modelo de Gibbs correspondiente.

de la fase real α. Por definición, la densidad de energía en la fase α del modelo es igual a la densidad de energía U_r^α/V_r^α en el interior de la fase α del sistema real. Como la fase α del modelo tiene un volumen V^α, la energía U^α de la fase α del modelo es

$$U^\alpha = \left(\frac{U_r^\alpha}{V_r^\alpha}\right) V^\alpha \tag{13.14}$$

con una ecuación similar para la energía U^β de la fase β del modelo. La energía interna total para el modelo es $U^\alpha + U^\beta + U^\sigma$, donde U^σ (la **energía interna de exceso superficial**) es la energía interna asociada a la superficie divisoria. Por definición, la energía total debe ser igual a la energía interna total U del sistema real:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad \text{o} \quad U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta \tag{13.15}$$

Los mismos razonamientos se pueden aplicar a la entropía, resultando

$$S^\alpha = (S_r^\alpha/V_r^\alpha)\, V^\alpha, \qquad S^\beta = (S_r^\beta/V_r^\beta)\, V^\beta, \qquad S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \tag{13.16}$$

donde S es la entropía total del sistema real y S^α, S^β y S^σ son las entropías del modelo correspondientes a las fases α, β y a la superficie divisoria.

Aplicando estos mismos argumentos a la cantidad de componente i se obtiene

$$n_i^\alpha = c_i^\alpha V^\alpha, \qquad n_i^\beta = c_i^\beta V^\beta \tag{13.17}$$

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \quad \text{o} \quad n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \tag{13.18}$$

donde c_i^α es la concentración molar del componente i en el interior de la fase α del sistema real (y por definición, en la fase α del modelo), n_i^α y n_i^β son los números de moles del componente i en las fases α y β del modelo, n_i^σ es el número de moles del componente i en la superficie divisoria, y n_i es el número total de moles del componente i en el sistema real (y en el modelo). La magnitud n_i^σ, denominada **cantidad de exceso superficial** del componente i, puede ser positiva, negativa o cero. La definición

$$n_i^\sigma \equiv n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \tag{13.19}$$

establece que la cantidad de exceso superficial n_i^σ es la diferencia entre la cantidad de i en el sistema real y la cantidad de i que existiría en el sistema si la homogeneidad de las fases α y β se extendiera hasta la superficie divisoria.

El valor de n_i^σ depende de la posición de la superficie divisoria, como demostraremos a continuación. Supongamos que la concentración c_i del componente i en el sistema real varía con la coordenada z de la forma que indica la curva $c_i(z)$ de la Figura 13.11. La interfase se encuentra localizada entre z_1 y z_2, y la superficie divisoria se ha situado en z_0.

Imaginemos que el sistema (que comienza en $z = 0$ y se extiende hasta $z = b$) se divide en secciones de espesor infinitesimal paralelas a la superficie interfacial plana. Supongamos que una de estas secciones contiene dn_i moles del componente i y tiene espesor dz, área transversal $\mathcal{A}$ y volumen $dV = \mathcal{A}\, dz$. En estas condiciones, $c_i = dn_i/dV = dn_i/(\mathcal{A}\, dz)$ y $dn_i = c_i \mathcal{A}\, dz$. El número total de moles n_i del componente i en el sistema se obtiene sumando las contribuciones infinitesimales dn_i de las infinitas secciones en las que se ha dividido el sistema. Esta suma es,

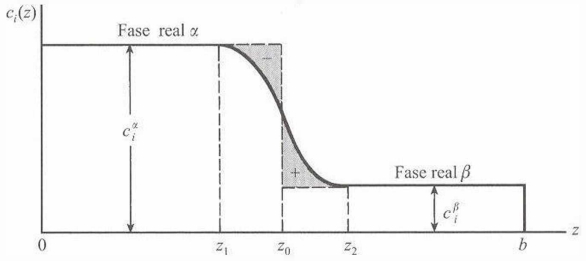


FIGURA 13.11
Variación de la concentración del componente i con la coordenada z.

por definición, la integral definida desde 0 hasta b de $dn_i = c_i \mathcal{A}\, dz$ y $n_i = \mathcal{A} \int_0^b c_i\, dz$. La integral $\int_0^b c_i\, dz$ es el área contenida bajo la curva de trazo continuo de la Figura 13.11.

Si la homogeneidad de las fases α y β se mantuviera hasta la superficie divisoria situada en z_0 la concentración de i vendría dada por la línea horizontal superior a la izquierda de z_0 y por la línea horizontal inferior a la derecha de z_0. Utilizando los mismos argumentos empleados para demostrar que $n_i = \mathcal{A} \int_0^b c_i\, dz$, se deduce que las magnitudes n_i^α y n_i^β del modelo que aparecen en (13.19) son iguales a $\mathcal{A}$ veces el área contenida bajo las líneas horizontales superior e inferior, respectivamente.

Por tanto, la cantidad de exceso superficial n_i^σ de (13.19) es igual a $\mathcal{A}$ veces la diferencia entre el área contenida bajo la curva $c_i(z)$ y las áreas que se encuentran bajo las líneas c_i^α y c_i^β. Esta diferencia de áreas es igual a la región sombreada situada a la derecha de z_0, en la Figura 13.11, menos el área sombreada a la izquierda de z_0. En la Figura 13.11, las áreas positiva y negativa son aproximadamente iguales, y por lo tanto, n_i^σ es prácticamente igual a cero para esta elección de la superficie divisoria. Si la superficie divisoria de la Figura 13.11 se desplaza hacia la derecha, el área negativa se haría mayor que el área positiva, y n_i^σ será negativa; si la superficie divisoria se desplaza hacia la izquierda, n_i^σ se hace positiva.

A partir de razonamientos semejantes, se demuestra que U^σ y S^σ dependen también de la situación de la superficie divisoria. Dado que n_i^σ, U^σ y S^σ dependen de la localización de la superficie divisoria, estas magnitudes no se pueden medir físicamente en la mayoría de los casos. También tiene que quedar claro que la superficie divisoria es una entidad hipotética y que no pretende representar a la interfase real.

La primera ley de la termodinámica establece que $dU = dq + dw$ para un sistema cerrado. Para un proceso reversible, $dq = T\, dS$. En un sistema bifásico, la Ecuación (13.1) queda $dw_{rev} = -P\, dV + \gamma\, d\mathcal{A}$. Por tanto,

$$dU = T\, dS - P\, dV + \gamma\, d\mathcal{A} \qquad \text{proceso reversible, sistema cerrado, interfase plana} \qquad (13.20)$$

Para un sistema abierto, los razonamientos de la Sección 4.7 obligan a añadir los términos

$$\sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta\, dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma\, dn_i^\sigma \qquad (13.21)$$

a la Ecuación (13.20), siendo μ_i^α, μ_i^β y μ_i^σ los potenciales químicos de i en la fase α, en la fase β y en la fase superficial del modelo. En el equilibrio, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$. Sea

μ_i el potencial químico de i en cualquier punto del sistema. La Ecuación (13.21) pasa a ser, en el equilibrio,

$$\sum_i \mu_i\, dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i\, dn_i^\beta + \sum_i \mu_i\, dn_i^\sigma = \sum_i \mu_i\, d(n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma) = \sum_i \mu_i\, dn_i$$

donde se ha utilizado (13.18). Entonces, para un sistema bifásico en equilibrio,

$$dU = T\,dS - P\,dV + \gamma\, d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i\, dn_i \quad \text{proceso reversible, interfase plana} \qquad (13.22)$$

La presencia de la interfase conduce al término adicional $\gamma\, d\mathcal{A}$ en dU.

Para las fases α y β del modelo de Gibbs, la Ecuación (4.75) da

$$\begin{aligned} dU^\alpha &= T\,dS^\alpha - P\,dV^\alpha + \sum_i \mu_i\, dn_i^\alpha \\ dU^\beta &= T\,dS^\beta - P\,dV^\beta + \sum_i \mu_i\, dn_i^\beta \end{aligned} \qquad (13.23)$$

La Ecuación (13.15) indica $dU^\sigma = dU - dU^\alpha - dU^\beta$. Empleando (13.22) y (13.23) junto con $dS^\sigma = dS - dS^\alpha - dS^\beta$, $dV = dV^\alpha + dV^\beta$ y $dn_i^\sigma = dn_i - dn_i^\alpha - dn_i^\beta$, resulta

$$dU^\sigma = T\,dS^\sigma + \gamma\, d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i\, dn_i^\sigma \quad \text{proceso reversible} \qquad (13.24)$$

A continuación, se puede integrar la Ecuación (13.24) para un proceso en el que el tamaño del sistema modelo aumenta manteniendo constantes P, T y las concentraciones de las fases, pasando de un estado 1 a un estado 2. En estas condiciones, las variables intensivas T, γ y los potenciales químicos i son constantes, y se pueden sacar fuera de la integral. Por tanto,

$$\int_1^2 dU^\sigma = T\int_1^2 dS^\sigma + \gamma\int_1^2 d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i \int_1^2 dn_i^\sigma \quad T, P \text{ y concentraciones constantes}$$

$$U_2^\sigma - U_1^\sigma = T(S_2^\sigma - S_1^\sigma) + \gamma(\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1) + \sum_i \mu_i (n_{i,2}^\sigma - n_{i,1}^\sigma)$$

Supongamos que el estado 1 corresponde al límite al que se llega cuando el tamaño del sistema en el modelo tiende a cero. Todas las propiedades extensivas son cero en este estado, por lo que los términos con el subíndice 1 desaparecen. El estado 2 es un estado genérico, y suprimiendo el subíndice 2, nos queda

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma\mathcal{A} + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \qquad (13.25)$$

La Ecuación (13.25) es válida para cualquier estado del sistema.

La diferencial total de (13.25) es

$$dU^\sigma = T\,dS^\sigma + S^\sigma\,dT + \gamma\,d\mathcal{A} + \mathcal{A}\,d\gamma + \sum_i \mu_i\, dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma\, d\mu_i \qquad (13.26)$$

Igualando el segundo miembro de las Ecuaciones (13.24) y (13.26), obtenemos

$$S^\sigma\,dT + \mathcal{A}\,d\gamma + \sum_i n_i^\sigma\, d\mu_i = 0 \qquad (13.27)$$

La Ecuación (13.27) es análoga a la ecuación de Gibbs-Duhem (10.17) para la fase superficial hipotética del sistema modelo de Gibbs.

A temperatura constante, (13.27) pasa a ser $\mathcal{A}\, d\gamma = -\Sigma_i\, n_i^\sigma\, d\mu_i$, que se denomina **isoterma de adsorción de Gibbs**. La **concentración superficial (de exceso)** Γ_i^s (gamma mayúscula) del componente i se define como

$$\Gamma_i^\sigma \equiv n_i^\sigma/\mathcal{A} \tag{13.28}$$

donde $\mathcal{A}$ es el área de la interfase. La isoterma de adsorción de Gibbs se transforma en

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma\, d\mu_i \qquad T \text{ constante} \tag{13.29}$$

Como ya se mencionó con anterioridad, los valores de n_i^σ (y por tanto los de Γ_i^σ) dependen de la elección de la superficie divisoria y no son magnitudes observables experimentalmente. Para obtener magnitudes con significado físico, escogemos una superficie divisoria en concreto y referimos los Γ_i^σ a esa superficie. La superficie divisoria escogida es aquella que hace n_1^σ (y por tanto Γ_1^σ) igual a cero, siendo el componente 1 un componente determinado del sistema, normalmente el disolvente. Sea $\Gamma_{i(1)}$ (denominado **adsorción relativa** del componente i respecto al componente 1) el valor de $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma/\mathcal{A}$ para la superficie divisoria que hace $n_i^\sigma = 0$. Se encuentra (Prob. 13.20) que $\Gamma_{i(1)}$ es función de c_i^α, c_i^β, c_1^α, c_1^β, n_i, n_1, $\mathcal{A}$ y V. Todas estas magnitudes se pueden medir experimentalmente en el sistema real y son independientes de la posición de la superficie divisoria hipotética. Por tanto, $\Gamma_{i(1)}$ se puede determinar experimentalmente.

Para la superficie divisoria que hace n_1^σ y Γ_1^σ cero, la isoterma de adsorción de Gibbs (13.29) toma la forma

$$d\gamma = -\sum_{i\neq 1} \Gamma_{i(1)}\, d\mu_i \qquad T \text{ constante} \tag{13.30}$$

Todas las magnitudes de esta ecuación son medibles experimentalmente.

Las aplicaciones más frecuentes de la isoterma de adsorción de Gibbs se centran en los sistemas bifásicos en los cuales las concentraciones de los componentes 1 e i en la fase β son mucho menores que las existentes en la fase α; $c_1^\beta \ll c_1^\alpha$ y $c_i^\beta \ll c_i^\alpha$. Ejemplos de estos sistemas pueden ser: (a) un sistema líquido-vapor en el que la presión de vapor es baja o moderada, de forma que las concentraciones en la fase vapor son mucho menores que las correspondientes concentraciones en la fase líquida; (b) un sistema líquido-líquido en el que el disolvente 1 y el soluto i de la fase α son prácticamente insolubles en la fase β; (c) un sistema sólido-líquido en el cual el disolvente 1 y el soluto i del líquido son insolubles en el sólido (este caso es importante en electroquímica). Para estos sistemas se encuentra (Prob. 13.21)

$$\Gamma_{i(1)} = \frac{n_1^s}{\mathcal{A}}\left(\frac{n_i^s}{n_1^s} - \frac{n_{i,r}^\alpha}{n_{1,r}^\alpha}\right) \qquad \text{cuando } c_i^\alpha \gg c_i^\beta,\ c_1^\alpha \gg c_1^\beta \tag{13.31}$$

donde n_i^s y n_1^s son el número de moles de las sustancias i y 1 en la interfase del sistema *real* (no del modelo) y $n_{i,r}^\alpha$ y $n_{1,r}^\alpha$ son el número de moles de i y de 1 en la fase α del sistema real (Fig. 13.10a). Cuando la adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ del soluto i es positiva, la relación entre las cantidades de soluto y disolvente n_i^s/n_1^s en la

interfase del sistema es mayor que la relación correspondiente $n^{\alpha}_{i,r}/n^{\alpha}_{1,r}$ de la fase α, y se dice que el componente i está *adsorbido (positivamente)* en la interfase (véase la Figura 13.2*b*). Cuando $\Gamma_{i(1)}$ es negativo, i se encuentra *adsorbido negativamente* en la interfase. La **adsorción** consiste en el enriquecimiento de un componente en la interfase en comparación con el interior de la fase.

Después de haber introducido el significado de $\Gamma_{i(1)}$, volvemos a la isoterma de adsorción de Gibbs. Para un sistema de dos componentes, (13.30) indica

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)}\, d\mu_2 \qquad T \text{ constante, sistema binario} \tag{13.32}$$

Al menos una de las dos fases debe ser un sólido o un líquido; llamemos a esta fase α. Para ella, $\mu_2 = \mu_2^{\circ,\alpha}(T, P) + RT \ln a_2^{\alpha}$ [(Ec. (10.4)]. La dependencia de $\mu_2^{\circ,\alpha}$ con la presión es poco acusada para una fase condensada; más aún, la tensión superficial se mide con frecuencia en presencia de aire a la presión constante de 1 atm. Por tanto, a T constante, podemos considerar $d\mu_2 = RT\, d \ln a_2^{\alpha}$, y (13.32) se transforma en

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2^{\alpha}}\right)_T \qquad \text{sistema binario} \tag{13.33}$$

Si se emplean unidades de concentración molar para el soluto 2, su actividad en la fase α es $a_2^{\alpha} = \gamma_{c,2}^{\alpha}\, c_2^{\alpha}/c^{\circ}$ [(Ec. (10.30)]. Si la fase α está lo suficientemente diluida como para poder considerarla idealmente diluida, entonces $a_2^{\alpha} = c_2^{\alpha}/c^{\circ}$ (donde $c^0 \equiv 1$ mol/dm^3), y (13.33) se transforma en

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln (c_2^{\alpha}/c^{\circ})}\right)_T \qquad \begin{array}{l}\text{sistema binario,}\\ \text{disolución diluida ideal}\end{array} \tag{13.34}$$

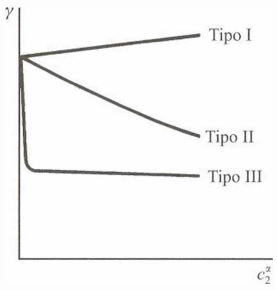


FIGURA 13.12
Curvas características de la tensión superficial frente a la concentración para las disoluciones acuosas.

La pendiente de la gráfica de la tensión superficial γ de la disolución frente a $\ln (c_2^{\alpha}/c^{\circ})$ a una temperatura dada es igual a $-RT\,\Gamma_{2(1)}$ y permite el cálculo de $\Gamma_{2(1)}$. Si la disolución no es idealmente diluida, es necesario disponer de datos de los coeficientes de actividad para calcular $\Gamma_{2(1)}$.

La Ecuación (13.34) establece que $\Gamma_{2(1)}$ es positiva cuando la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de soluto, y es negativa si γ aumenta al aumentar c_2^{α}. El comportamiento observado para los solutos en disolución acuosa se puede clasificar en tres tipos (Fig. 13.12). Los solutos de tipo I dan lugar a un ligero aumento de γ cuando aumenta su concentración; entre ellos se encuentran la mayoría de las sales inorgánicas y la sacarosa. El aumento de γ en las disoluciones salinas se puede explicar observando que las atracciones entre iones de distinto signo son más probables en el interior de la fase que en la capa superficial (Fig. 13.3), por lo que el número de iones en la capa superficial disminuye y esta adsorción negativa provoca un aumento de γ.

Los solutos de tipo II dan lugar a un descenso continuo y pronunciado de γ cuando su concentración aumenta; a este tipo de solutos pertenecen la mayor parte de los compuestos orgánicos con una cierta solubilidad en agua. Los compuestos orgánicos solubles en agua suelen contener una parte polar (por ejemplo, un grupo OH o COOH) y una parte hidrocarbonada no polar. Estas moléculas tienden a acumularse en la capa superficial, donde se orientan con sus grupos polares dirigidos hacia las moléculas polares de agua de la disolución, interaccionando con ellas, mientras que la parte no polar intenta evitar la disolución (véan-

se la Sección 13.4 y la Figura 13.14). La adsorción positiva resultante provoca una disminución de γ.

En los solutos de tipo III, γ inicia un descenso muy pronunciado y a continuación adquiere bruscamente un valor constante cuando aumenta la concentración. Son ejemplos las sales de los ácidos orgánicos con cadenas de longitud media (jabones, $RCOO^-Na^+$), sales de sulfatos de alquilo ($ROSO_2O^-Na^+$), sales de aminas cuaternarias [$(CH_3)_3RN^+Cl^-$] y compuestos de polioxietileno [$R(OCH_2CH_2)_nOH$, donde n está comprendido entre 5 y 15]. Los solutos de tipo III se adsorben fuertemente en la interfase. (El valor constante de γ aparece al alcanzar la concentración micelar crítica; véase la Sección 13.6.)

Se dice que un soluto es un *agente tensoactivo* o *surfactante* cuando da lugar a un descenso significativo de la tensión superficial. Los solutos de tipo III actúan como detergentes y son surfactantes destacados. El descenso de γ facilita la eliminación de las partículas grasientas de suciedad de las superficies sólidas.

Las capas superficiales de los accidentes acuosos naturales (océanos, lagos, bahías) están muy enriquecidas de compuestos orgánicos (ácidos orgánicos de largas cadenas, esteres, proteínas, etc.), originados principalmente de la descomposición de plantas y animales. Esta zona superficial —denominada **microcapa superficial** o *biopelícula* (*biofilm*)— contiene contaminantes (pesticidas, hidrocarburos poliaromáticos, PBC, etc.) a concentraciones mucho mayores que las correspondientes al seno del líquido que limitan. El espesor de la microcapa superficial no es realmente mensurable y varía de acuerdo a las circunstancias y a como se defina la zona. Se han citado espesores en un intervalo de 1 a 1000 μm, siendo 50 μm un valor típico.

13.4 PELÍCULAS SUPERFICIALES EN LÍQUIDOS

En 1774, Benjamín Franklin leyó un artículo ante la Royal Society describiendo las consecuencias de derramar aceite de oliva sobre la superficie de un estanque de Londres: «El aceite, aunque sólo era una cucharadita, produjo una calma instantánea en un espacio de varias yardas cuadradas, que se esparció de forma sorprendente, y se extendió de forma gradual hasta alcanzar la orilla protegida del viento, dejando toda aquella parte del estanque, quizá medio acre, tan lisa como un espejo.» Un cálculo a partir de los datos de Franklin proporciona un espesor de 24 Å para la película de aceite (Prob. 13.23), que es el orden de magnitud correspondiente a la longitud de una molécula de aceite de oliva, lo que indica una película superficial unimolecular.

Muchos compuestos orgánicos insolubles en agua, que contienen cadenas hidrocarbonadas de mediana longitud con un grupo polar en uno de sus extremos, se extienden de forma espontánea sobre una superficie acuosa, produciendo una película en la superficie. Ejemplos típicos son $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (ácido esteárico), $CH_3(CH_2)_{11}OH$ (alcohol láurico) y $CH_3(CH_2)_{14}COOC_2H_5$ (palmitato de etilo). La experiencia (mencionada más adelante) demuestra que el espesor de estas películas es normalmente de una molécula; estas películas superficiales se denominan *películas de Langmuir* o *monocapas*.

La longitud considerable de las cadenas de los hidrocarburos hace que la solubilidad de estos compuestos en agua sea extremadamente baja. A temperatura ambiente, son sólidos o líquidos de alto punto de ebullición, con presiones de vapor muy bajas. Por tanto, las cantidades de soluto i presentes en las fases (agua

y aire) son despreciables en comparación con las cantidades de i que se encuentran en la interfase formando una monocapa. Con $n_i^\alpha = 0 = n_i^\beta$, las Ecuaciones (13.18) y (13.28) pasan a ser $n_i^\sigma = n_i$ y $\Gamma_i^\sigma = n_i/\mathcal{A}$, siendo n_i (en buena aproximación) el número total de moles de i en el sistema. Para estos sistemas, Γ_i^σ es independiente de la posición de la superficie divisoria de Gibbs y tiene un significado físico claro. La adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ es igual a Γ_i^σ y es positiva. Por tanto (Sec. 13.3), la tensión superficial disminuye debido a la presencia de la película.

Se pueden estudiar las películas superficiales empleando una *balanza superficial* (Fig. 13.13*a*); una barrera flotante (*flotador*) separa una superficie de agua limpia de otra superficie de agua que contiene la monocapa. La fuerza ejercida sobre el flotador puede medirse a partir de la torsión de un alambre unido al mismo.

Sean γ^* y γ las tensiones superficiales del agua pura y del agua cubierta por la monocapa, respectivamente. La discusión posterior a la Ecuación (13.5) demuestra que la tensión superficial del agua pura origina una fuerza γ^* por unidad de longitud que tira del flotador hacia la derecha de la Figura 13.13*a*, mientras que la tensión superficial del agua cubierta por la monocapa da lugar a una fuerza γ por unidad de longitud que tira del flotador hacia la izquierda. Como γ es menor que γ^*, existe una fuerza neta por unidad de longitud, $\gamma^* - \gamma$, dirigida hacia la derecha; esta fuerza se denomina *presión superficial* π; por tanto, $\pi \equiv \gamma^* - \gamma$.

Supongamos que la barrera ajustable de la Figura 13.13*a* se desplaza hacia la derecha. Esto reduce el área $\mathcal{A}$ accesible a las moléculas de la monocapa e incrementa su adsorción, $\Gamma_i^\sigma = n_i/\mathcal{A}$. El incremento en la adsorción de estas moléculas tensoactivas hace disminuir aún más γ y aumenta la presión superficial π. Una curva típica de π frente a $\mathcal{A}$ para una temperatura fija se muestra en la Figura 13.13*b*.

En la Figura 13.13*b*, π aumenta gradualmente conforme disminuye el área hasta que se alcanza el punto C, a partir del cual un mayor descenso de $\mathcal{A}$ provoca un aumento brusco de π. En el punto C, la película se ha comprimido tanto que sus moléculas se encuentran prácticamente en contacto entre sí, por lo que ofrece una resistencia considerable a que prosiga la compresión. Si el área $\mathcal{A}_0$ correspondiente al punto C (denominado *punto de Pockels*) se divide entre el número de moléculas N_i de la especie i presente en la monocapa, se puede obtener una estimación del área de la sección transversal de cada molécula. [Agnes Pockels fue una científica aficionada que llevó a cabo la mayor parte de su trabajo en la cocina. Véase M. E. Derrick, *J. Chem. Educ.*, **59**, 1030 (1982).]

Para cada uno de los ácidos $CH_3(CH_2)_nCOOH$, con $n = 14$, 16 y 24, Langmuir encontró que $\mathcal{A}_0/N_i$ es 21 Å^2. Este valor coincide con el que se obtiene para el área de la sección transversal por molécula a partir de la difracción de rayos X de los cristales. La independencia de $\mathcal{A}_0/N_i$ con la longitud de la cadena demuestra que en el punto de Pockels las moléculas de la monocapa se encuentran orientadas verticalmente; los extremos polares COOH se dirigen hacia la fase acuosa (y

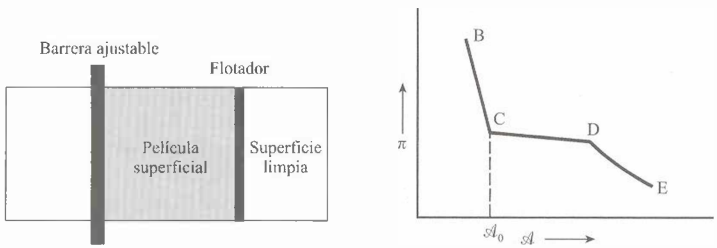


FIGURA 13.13
(*a*) Esquema de una balanza superficial. (*b*) Curva típica de la presión superficial frente al área para una película superficial.

así pueden interaccionar con las moléculas polares del agua), mientras que los externos hidrocarbonados no polares se orientan hacia la fase vapor (Fig. 13.14). Se dice que la parte polar de la molécula es **hidrofílica** («amante del agua») y que la parte hidrocarbonada es **hidrofóbica** («odia el agua»). Las moléculas que poseen tanto grupos hidrofílicos como hidrofóbicos se denominan **anfipáticas** o **anfifílicas** (del griego *amphi*, «dual»; *pathos*, «sentimiento»; *philos*, «amante»). La parte polar prefiere un disolvente polar y la parte no polar prefiere un disolvente apolar. Las moléculas de surfactantes mencionadas en la Sección 13.3 son anfifílicas.

Para el segmento DE de la isoterma (Fig. 13.13*b*) a presiones superficiales bajas, las moléculas de ácido de la monocapa se encuentran bastante alejadas unas de otras, por lo que existe poca interacción entre las mismas. La situación de las moléculas de ácido de la monocapa en la zona DE es semejante a la de un gas bidimensional. Para presiones superficiales elevadas, segmento CB, las moléculas de ácido se encuentran bastante próximas, y su situación es análoga a la de un líquido bidimensional. El segmento aproximadamente horizontal CD de la isoterma se puede interpretar como un estado en el que algunas de las moléculas de ácido se encuentran en la situación de un líquido bidimensional y el resto en la situación de un gas bidimensional. Nótese la semejanza entre la curva BCDE y las isotermas de un fluido tridimensional por debajo del punto crítico (Fig. 8.3).

Una aplicación práctica de las monocapas es reducir la velocidad de evaporación del agua en los depósitos. El alcohol cetílico $[CH_3(CH_2)_{15}OH]$ se emplea frecuentemente con este propósito.

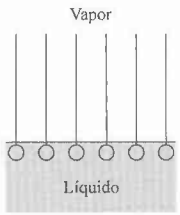


FIGURA 13.14
Moléculas anfifílicas de una película superficial en el punto de Pockels. En cada molécula, el grupo polar hidrofílico señala hacia la fase acuosa líquida.

13.5

ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS

En esta sección vamos a considerar la interfase entre un sólido (A) prácticamente no volátil en contacto con un gas (B). La actividad catalítica, importante desde el punto de vista industrial, de muchos sólidos finamente divididos como Pt, Pd y Ni se debe a la adsorción de gases. Entre los gases que se emplean normalmente en los estudios de adsorción están He, H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, NH_3 y SO_2; los sólidos más utilizados son metales, óxidos metálicos, gel de sílice (SiO_2) y carbono en forma de carbón activo. El sólido en cuya superficie se produce la adsorción se denomina **adsorbente** o *sustrato*. El gas adsorbido se denomina **adsorbato**. La adsorción se produce en la superficie interfacial sólido-gas y no debe confundirse con la absorción, en la que el gas penetra en el interior de la fase sólida. Un ejemplo de absorción es la reacción del vapor de agua con $CaCl_2$ anhidro para formar un hidrato.

Una complicación que aparece en los estudios gas-sólido es que la superficie de los sólidos es rugosa, por lo que resulta complicado calcular el área superficial de un sólido de forma fiable.

Quimisorción y adsorción física. La adsorción sobre los sólidos se clasifica en **adsorción física** (o *fisisorción*) y **adsorción química** (o *quimisorción*); la línea de división entre ambas no está siempre muy clara. En la adsorción física, las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles. En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes.

La adsorción física no es específica. Por ejemplo, para que el N_2 se adsorba físicamente sobre cualquier superficie sólida basta conque la temperatura sea lo

suficientemente baja. La quimisorción es semejante a las reacciones químicas ordinarias por su elevada especificidad. Por ejemplo, el N_2 queda quimisorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Ag, Cu o Pb. El Au sólido quimisorbe O_2, C_2H_2 y CO, pero no H_2, CO_2 o N_2.

Los cambios de entalpía que aparecen en la quimisorción suelen tener una magnitud considerablemente mayor que los de la adsorción física. Normalmente, $\Delta\bar{H}$ para la quimisorción se encuentra en el intervalo de −40 a −800 kJ/mol (de −10 a −200 kcal/mol), mientras que $\Delta\bar{H}$ en la adsorción física va de −4 a −40 kJ/mol (de −1 a −10 kcal/mol), semejante a las entalpías de condensación de un gas. En la quimisorción es posible tanto romper como formar enlaces químicos (por ejemplo, el H_2 queda quimisorbido sobre los metales como átomos de H), por lo que se podría esperar que los valores de ΔH fueran tanto positivos como negativos para la quimisorción, al igual que ocurre en las reacciones químicas ordinarias. Sin embargo, podemos esperar que el valor de ΔS para la quimisorción de un gas sobre un sólido sea bastante negativo, por lo que ΔH de la quimisorción debe tomar un valor negativo considerable para hacer ΔG negativo y la quimisorción se produzca de forma apreciable. Una excepción es la quimisorción de $H_2(g)$ sobre el vidrio. En este caso, los dos moles de átomos de H adsorbidos que se forman a partir de un mol de $H_2(g)$ poseen una gran movilidad sobre la superficie del sólido y presentan una entropía superior a la del $H_2(g)$, y el valor de ΔH para la quimisorción es ligeramente positivo; véase J. H. de Boer, *Adv. Catal.*, **9**, 472 (1957).

En la quimisorción, cuando una monocapa del gas adsorbido cubre completamente la superficie del sólido, no es posible que se produzcan más reacciones químicas entre el gas (especie B) y el sólido (especie A). En la adsorción física, cuando la monocapa está completa, las interacciones intermoleculares entre moléculas B adsorbidas en la monocapa y moléculas B de la fase gaseosa pueden conducir a la formación de una segunda capa de gas adsorbido. El incremento de entalpía para la formación de la primera capa de moléculas adsorbidas físicamente viene determinado por las fuerzas intermoleculares sólido-gas (A-B), mientras que el incremento de entalpía para la formación de las capas segunda, tercera, ... de moléculas adsorbidas físicamente depende de las fuerzas intermoleculares B-B, y es prácticamente el mismo que el ΔH de condensación del gas B en líquido. Aunque sólo una capa puede estar adsorbida químicamente, en ocasiones se produce una adsorción física posterior de nuevas capas sobre la monocapa quimisorbida.

Normalmente, la adsorción física sólo se produce con una cierta entidad a temperaturas próximas o inferiores al punto de ebullición del gas.

Se han podido determinar las reacciones químicas que aparecen en la quimisorción para varios sistemas. Cuando el H_2 se quimisorbe sobre los metales, aparecen átomos de H sobre la superficie que forman enlaces con los átomos metálicos, como evidencia el hecho de que los metales que quimisorben H_2 catalizan también la reacción de intercambio $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$. La quimisorción del C_2H_6 sobre los metales se produce principalmente a través de la ruptura de un enlace C—H, y en menor extensión por rotura del enlace C—C; esto se puede comprobar comparando las velocidades de las reacciones de intercambio y de craqueo catalizadas por metales, $C_2H_6 + D_2 \rightarrow C_2H_5D + HD$ y $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$. Las estructuras quimisorbidas son

donde M es un átomo de la superficie metálica. La quimisorción del CO_2 sobre los óxidos metálicos se produce probablemente a través de la formación de iones carbonato: $CO_2 + O^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$. La comparación de los espectros infrarrojos del CO quimisorbido sobre metales con los espectros de compuestos de carbonilos metálicos sugiere que se forman uno o los dos tipos de enlaces que se muestran en la Figura 13.15, dependiendo de qué metal se utilice. En algunos casos, el carbono de la molécula de CO quimisorbida está enlazado con tres átomos M simultáneamente.

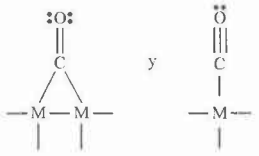


FIGURA 13.15
CO quimisorbido sobre una superficie metálica.

Especies como el CO, NH_3 y C_2H_4, que tienen pares de electrones no compartidos o enlaces múltiples, pueden ser quimisorbidos sin que se disocien (**adsorción no disociativa** o **molecular**). Por el contrario, especies como el H_2, CH_4 y C_2H_6 normalmente se disocian al ser químicamente adsorbidas (**adsorción disociativa**). Véanse algunas excepciones en la Sección 20.6. Determinados gases (CO y N_2, por ejemplo) presentan tanto quimisorción disociativa como no disociativa, dependiendo del adsorbente utilizado.

La Figura 13.16*a* muestra el H_2 físicamente adsorbido en la superficie del metal M. La Figura 13.16*b* muestra el H_2 quimisorbido de forma disociativa sobre M.

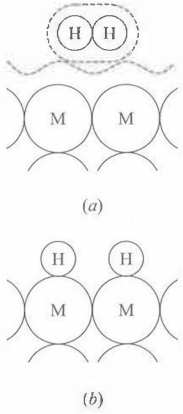


FIGURA 13.16
(*a*) H_2 adsorbido físicamente sobre una superficie metálica. Las líneas discontinuas están trazadas utilizando los radios de Van der Waals de los átomos (Sec. 24.6). (*b*) H_2 quimisorbido de forma disociativa sobre una superficie metálica.

Isotermas de adsorción. En condiciones normales, la superficie de un sólido se encuentra cubierta de especies adsorbidas (como carbono, hidrocarburos, oxígeno, azufre y agua), provenientes fundamentalmente de los gases de la atmósfera. El estudio de la adsorción gas-sólido requiere una superficie que se encuentre inicialmente limpia. Para lograr una superficie limpia se puede calentar el sólido intensamente en alto vacío, procedimiento denominado *desgasificación*. Sin embargo, este calentamiento puede no ser capaz de eliminar toda la contaminación superficial. Un procedimiento mejor consiste en vaporizar el sólido en el vacío y condensarlo en forma de película delgada sobre una superficie sólida. Otro método de limpieza es bombardear la superficie con iones Ar^+. Otra alternativa es romper el cristal en el vacío para obtener una superficie limpia.

En los estudios de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido. El recipiente que contiene al adsorbente se sitúa en un baño termostático y se separa el adsorbato gaseoso mediante una llave. El número de moles de gas n adsorbidas sobre una muestra sólida se puede calcular (empleando la ecuación de los gases ideales) a partir del cambio que se observa en la presión del gas cuando la muestra entra en contacto con el gas. De forma alternativa, se puede obtener n midiendo la elongación de un muelle del cual se suspende el recipiente que contiene el adsorbente.

Repitiendo el experimento con diferentes presiones iniciales, se obtiene una serie de valores de los moles n adsorbidos frente a la presión P del gas en equilibrio para una temperatura fija del adsorbente. Si m es la masa del adsorbente, una representación de n/m (moles de gas absorbido por gramo de adsorbente) frente a P a T constante constituye una **isoterma de adsorción**. Sin ninguna razón en particular, es costumbre dibujar las isotermas de adsorción expresando las cantidades adsorbidas como volumen v de gas adsorbido (corregido a 0 °C y 1 atm) por gramo de adsorbente. v es directamente proporcional a n/m. La Figura 13.17 muestra dos isotermas típicas.

Para el O_2 sobre carbón activo a 90 K (Fig. 13.17*a*), la cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite. Se dice que esta isoterma es de tipo I, y su interpretación es que, en el límite de adsorción, la superficie del sólido se encuentra cubierta por una monocapa de moléculas de O_2, por lo que no se puede seguir adsorbiendo más O_2. Las isotermas de tipo I son características de la quimisorción. La isoterma de la Figura 13.17*b* pertenece al tipo II. En este caso,

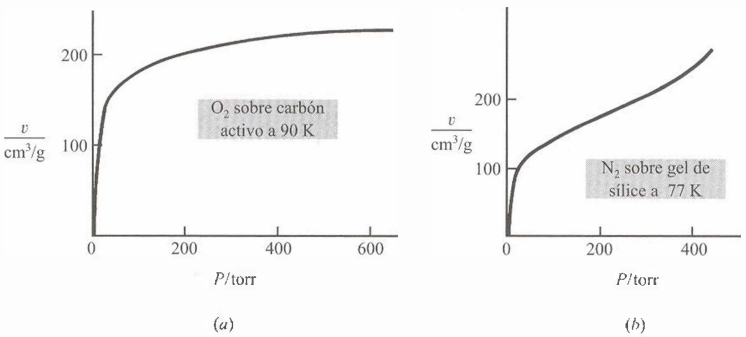


FIGURA 13.17
(*a*) Isoterma de adsorción de O_2 sobre carbón activo a 90 K. (*b*) Isoterma de adsorción de N_2 sobre gel de sílice a 77 K.

cuando la formación de la monocapa de gas adsorbido es casi completa, un aumento en la presión del gas da lugar a la formación de una segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de una tercera capa, etc. (adsorción en multicapas). Las isotermas de tipo II son típicas de la adsorción física.

En 1918, Langmuir empleó un modelo simplificado de la superficie de un sólido para deducir la ecuación de una isoterma. Supuso que el sólido posee una superficie uniforme, que no hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas, que las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en posiciones específicas y que sólo se adsorbe una monocapa.

En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción de moléculas en la superficie son iguales. Sea N el número de posiciones de adsorción en la superficie vacía del sólido. (Por ejemplo, en la quimisorción del CO_2 sobre un óxido metálico para formar CO_3^{2-}, N es el número de iones óxido que se encuentran en la superficie.) Sea θ la fracción de posiciones de adsorción ocupadas por el adsorbato en el equilibrio. La velocidad de desorción es proporcional al número θN de moléculas adsorbidas y es igual a $k_d\theta N$, siendo k_d una constante a cada temperatura. La velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías de la superficie, ya que sólo se forma una monocapa. El número de colisiones de las moléculas del gas con la superficie es proporcional a la presión del gas P [Ec. (15.56)], y el número de posiciones desocupadas es $(1 - \theta)N$; la velocidad de adsorción es, por tanto, $k_aP(1 - \theta)N$, donde k_a es una constante para una T determinada. Igualando las velocidades de desorción y adsorción y despejando θ, se obtiene

$$k_aP(1 - \theta)N = k_d\theta N$$

$$\theta = \frac{k_aP}{k_d + k_aP} = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = \frac{bP}{1 + bP} \qquad \text{donde } b(T) \equiv k_a/k_d \qquad (13.35)$$

Como las constantes de velocidad k_a y k_d dependen de la temperatura, b depende de T. La fracción θ de posiciones ocupadas a una presión P es igual a v/v_{mon}, donde v es el volumen adsorbido a la presión P (definido a continuación) y v_{mon} es el volumen adsorbido en el límite de alta presión, cuando la monocapa cubre la superficie completa. La Ecuación (13.35) proporciona

$$v = \frac{v_{mon}bP}{1 + bP} \qquad (13.36)$$

La forma de la **isoterma de Langmuir** (13.36) recuerda a la Figura 13.17*a*. En el límite de P baja, el término bP del denominador en (13.35) puede despreciarse y θ aumenta linealmente con P, según $\theta \approx bP$. En el límite de P elevada, $\theta \to 1$. La Figura 13.18 es una representación de θ frente a P, según la isoterma de Langmuir (13.35) para diversos valores de b. (Compárese esta figura con la Figura 13.19.)

Para comprobar si (13.36) ajusta un cierto conjunto de datos, calculamos la inversa de los dos miembros, obteniendo $1/v = 1/v_{mon}bP + 1/v_{mon}$. La representación de $1/v$ frente a $1/P$ debería dar una línea recta si se cumpliera la isoterma de Langmuir. Se encuentra que la isoterma de Langmuir funciona bien para muchos casos de quimisorción (aunque no todos).

Al deducir la isoterma de Langmuir, supusimos que sólo se adsorbe una especie gaseosa y que esta adsorción es no disociativa. Si dos gases A y B sufren una adsorción no disociativa sobre la misma superficie, las hipótesis de Langmuir conducen al resultado (Prob. 13.29)

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{y} \quad \frac{v}{v_{mon}} = \frac{b_A P_A + b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \tag{13.37}$$

donde θ_A es la fracción de posiciones de adsorción ocupadas por las moléculas A y b_A y b_B son constantes.

Si una sola especie gaseosa sufre una adsorción disociativa según el proceso $A_2(g) \rightleftharpoons 2A(ads)$ (donde *ads* indica adsorbido), la isoterma de Langmuir queda (Prob. 17.96)

$$\theta = \frac{b^{1/2}P^{1/2}}{1 + b^{1/2}P^{1/2}} \tag{13.38}$$

La mayoría de las suposiciones de Langmuir utilizadas en esta deducción son falsas. Las superficies de la mayoría de los sólidos no son uniformes, y la velocidad de desorción depende de la posición de la molécula adsorbida. La fuerza entre moléculas adsorbidas adyacentes suele ser significativa, como lo demuestran los cambios en el calor de adsorción cuando θ aumenta. Existen evidencias claras que muestran que las moléculas adsorbidas pueden moverse a lo largo de la superficie; esta movilidad es mucho mayor para las moléculas adsorbidas físicamente que para aquellas que se encuentran quimisorbidas y aumenta cuando T aumenta. La adsorción de capas múltiples es bastante frecuente en la adsorción física. Por tanto, la deducción que hizo Langmuir de (13.36) no debe tomarse muy en serio. Se han desarrollado algunas deducciones mecano-estadísticas de la isoterma de Langmuir y necesitan, en general, menos suposiciones que la deducción de Langmuir.

La *isoterma de Freundlich*

$$v = kP^a \tag{13.39}$$

donde k y a son constantes (con $0 < a < 1$), fue propuesta en el siglo XIX a partir de planteamientos empíricos. La Ecuación (13.39) se puede escribir como $\log v = \log k + a \log P$; la ordenada en el origen y la pendiente de la representación de $\log v$ frente a $\log P$ proporciona los valores de $\log k$ y a. La isoterma de Freundlich se puede deducir modificando las hipótesis de Langmuir de forma que permitan la existencia de diferentes tipos de posiciones de adsorción en el sólido, cada una con diferente calor de adsorción. La isoterma de Freundlich no es válida cuando la presión es muy elevada, pero suele ser más precisa que la isoterma de Langmuir para presiones intermedias.

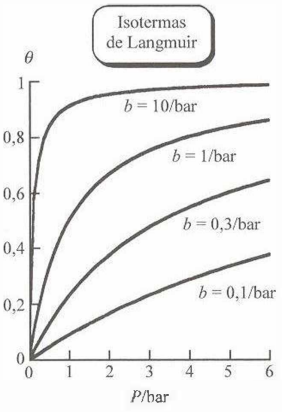


FIGURA 13.18
Isotermas de Langmuir: fracción de posiciones de la superficie ocupadas frente a la presión de gas para varios valores del cociente de constantes de velocidad $b \equiv k_a/k_d$. Para $bP = 1$, la superficie está cubierta al 50 %.

La ecuación de Freundlich se aplica normalmente a la adsorción de los solutos de disoluciones líquidas sobre sólidos. En este caso, la concentración c del soluto sustituye a P, y se utiliza la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente en lugar de v.

Las isotermas de Langmuir y Freundlich se aplican únicamente a las isotermas de tipo I. En 1938, Brunauer, Emmett y Teller modificaron las hipótesis de Langmuir para obtener una isoterma válida para la adsorción física en multicapas (tipo II). Su resultado es

$$\frac{P}{v(P^* - P)} = \frac{1}{v_{\text{mon}}c} + \frac{c-1}{v_{\text{mon}}c}\frac{P}{P^*} \tag{13.40}$$

donde v se ha definido con anterioridad, v_{mon} es el valor de v correspondiente a una monocapa, c es una constante a una T dada y P^* es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento. (Para $P \geq P^*$, el gas condensa a líquido.) Se pueden obtener las constantes c y v_{mon} a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la gráfica de $P/v(P^* - P)$ frente a P/P^*. La isoterma *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) ajusta bien muchas isotermas de tipo II, especialmente a presiones intermedias. Una vez obtenido v_{mon} a partir de la isoterma BET, se conoce el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y se puede estimar la superficie del sólido adsorbente empleando un valor aproximado del área superficial ocupada por una molécula adsorbida.

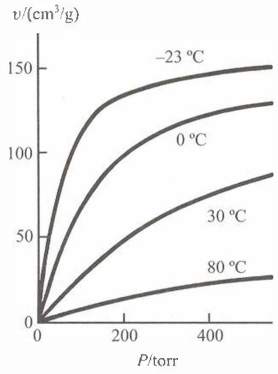


FIGURA 13.19
Isotermas de adsorción del NH_3 sobre carbón activo a diferentes temperaturas.

La adsorción suele ser exotérmica, por lo que cuando la temperatura aumenta, la cantidad adsorbida a una cierta P casi siempre disminuye, de acuerdo al principio de Le Châtelier. Véase la Figura 13.19. A partir de un conjunto de isotermas, se puede seleccionar la presión de cada una de ellas que corresponde a un valor dado de v y por tanto corresponde a un cierto recubrimiento θ de la superficie. Esto nos indica cómo varía la presión P de un gas en equilibrio con la superficie del sólido en función de T para un θ fijo. Si el gas fuese ideal, un análisis termodinámico daría la siguiente relación entre estas variables (la deducción puede encontrarse en *Defay, Prigogine, Bellemans y Everett,* págs. 48-50):

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta\overline{H}_a}{RT^2} \tag{13.41}$$

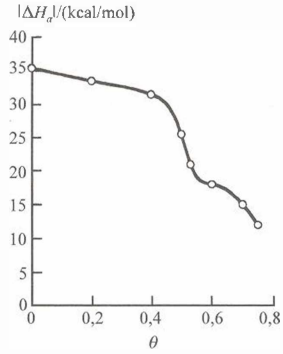


FIGURA 13.20
Calor isostérico de adsorción de CO sobre la superficie (111) de Pd. (La notación se especifica en la Sección 24.7.)

donde $\Delta\overline{H}_a$, la *entalpía diferencial molar de adsorción*, es igual a dH/dn, siendo dH el cambio de entalpía infinitesimal que aparece cuando se adsorben dn moles para un recubrimiento igual a θ. De la misma forma que el calor diferencial de disolución (Sec. 9.4) depende de la concentración de la disolución, $\Delta\overline{H}_a$ depende de la fracción θ de superficie recubierta. Nótese la semejanza entre (13.41) y la ecuación de Clausius-Clapeyron $d \ln P/dT = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/RT^2$ para la presión de vapor de un sólido o un líquido en equilibrio con un gas ideal.

La magnitud $-\Delta\overline{H}_a$ es el *calor isostérico de adsorción,* donde «isostérico» quiere decir a θ constante. La representación de ln P frente a $1/T$ a θ constante tiene pendiente $\Delta\overline{H}_a/R$, ya que $d(1/T) = -(1/T^2)\,dT$. Se encuentra que $|\Delta\overline{H}_a|$ disminuye normalmente de forma considerable cuando θ aumenta (Fig. 13.20). La razón estriba en que las posiciones con atracciones más fuertes tienden a llenarse en primer lugar y en que las repulsiones entre especies adsorbidas aumentan cuando θ aumenta.

Además de estudiar las isotermas de adsorción, se puede obtener información sobre el fenómeno de la adsorción calentando un sólido cubierto de adsorbato y

registrando la presión del gas desorbido en función del aumento de temperatura, en un proceso denominado *desorción térmica*; véase la Sección 17.18.

En la actualidad, se está produciendo un crecimiento impresionante en la investigación de la estructura superficial de los sólidos y de las sustancias adsorbidas sobre sólidos, temas importantes para la catálisis heterogénea y la microelectrónica. Para su estudio, véanse las Secciones 17.18, 21.9 y 24.10.

13.6

COLOIDES

Cuando se añade una disolución acuosa que contiene iones Cl^- a otra con iones Ag^+, el precipitado de AgCl sólido puede, en determinadas condiciones, dar lugar a la formación de cristales extremadamente pequeños que permanecen suspendidos en el líquido en vez de depositarse formando un precipitado filtrable. Este es un ejemplo de sistema coloidal.

Sistemas coloidales. Un **sistema coloidal** está compuesto por partículas cuyas dimensiones, al menos en una dirección, se encuentran en el intervalo aproximado de 20 a 10^4 Å (2 a 1000 nm) y por un medio en el que se encuentran dispersas estas partículas. Las partículas se denominan **partículas coloidales** o *fase dispersa*; el medio se denomina **medio de dispersión** o *fase continua.* Las partículas coloidales pueden estar en fase sólida, líquida o gaseosa, o incluso pueden ser moléculas individuales. El medio de dispersión puede ser un sólido, un líquido o un gas. El término **coloide** puede aplicarse tanto al sistema coloidal de partículas más el medio de dispersión como únicamente a las partículas coloidales.

Un **sol** es un sistema coloidal cuyo medio de dispersión es un líquido o un gas. Cuando el medio de dispersión es un gas, el sol se denomina **aerosol**. La niebla es un aerosol con partículas líquidas. El humo es un aerosol con partículas sólidas o líquidas. El humo del tabaco tiene partículas líquidas. La atmósfera terrestre contiene un aerosol de pequeñas gotas de H_2SO_4 y $(NH_4)_2SO_4$, resultantes de la combustión de carburantes que contienen azufre y de las erupciones volcánicas. Este aerosol de sulfatos produce la lluvia ácida y refleja parte de la luz solar incidente, enfriando por tanto la tierra [*Science*, **255**, 682 (1992); R. J. Charlson y T. M. L. Wigley, *Scientific American*, febrero 1994, pág. 48]. Un sol formado por un líquido disperso en otro líquido constituye una **emulsión**. Un sol formado por partículas sólidas en suspensión en un líquido constituye una **suspensión coloidal**. Un ejemplo es el sistema de AgCl acuoso mencionado anteriormente.

Una **espuma** es un sistema coloidal en el cual se encuentran burbujas gaseosas dispersas en un líquido o en un sólido. Aunque los diámetros de las burbujas son normalmente mayores que 10^4 Å, la distancia entre ellas suele ser menor que 10^4 Å, por lo que las espumas se consideran sistemas coloidales; en las espumas, el medio de dispersión se encuentra en estado coloidal. Las espumas son familiares para todo aquel que usa jabón, bebe cerveza o va a la playa. La piedra pómez es una espuma con burbujas de aire dispersas en una roca de origen volcánico.

Los sistemas coloidales se pueden clasificar en aquellos cuyas partículas dispersas son moléculas individuales (partículas unimoleculares) y aquellos en los que las partículas son agregados de muchas moléculas (partículas polimoleculares). Las dispersiones coloidales de AgCl, As_2S_3 y Au en agua contienen partículas polimoleculares, y el sistema posee dos fases: el agua y las partículas dispersas. El tamaño minúsculo de las partículas da lugar a una superficie interfacial enorme, por lo que los efectos superficiales (la adsorción sobre las partículas

coloidales, por ejemplo) son de importancia capital a la hora de determinar las propiedades del sistema. Por otra parte, en una disolución polimérica (por ejemplo la disolución de una proteína en agua), la partícula coloidal es una única molécula y el sistema presenta una sola fase. En este caso no existen interfases, pero la solvatación de las moléculas del polímero es significativa. El tamaño considerable de las moléculas del soluto hace que una disolución polimérica recuerde a una dispersión coloidal de partículas polimoleculares en propiedades como la dispersión de luz y la sedimentación en una centrífuga, por lo que las disoluciones poliméricas se consideran sistemas coloidales.

Coloides liófilos. Cuando se sumerge un cristal de proteína en agua, las moléculas del polímero se disuelven espontáneamente para dar lugar a una dispersión coloidal. Las dispersiones coloidales que se pueden formar por dispersión espontánea del material seco que contienen las partículas coloidales en el medio de dispersión se denominan **liófilas** («amantes del disolvente»). Un sol liófilo es termodinámicamente más estable que el sistema bifásico formado por el medio de dispersión y el material coloidal.

Ciertos compuestos en disolución dan lugar a sistemas coloidales liófilos como resultado de la asociación espontánea de sus moléculas para formar partículas coloidales. Si se representa gráficamente la presión osmótica de una disolución acuosa de jabón (un compuesto cuya fórmula es $RCOO^-M^+$, donde R es una cadena lineal que contiene entre 10 y 20 carbonos, y M es Na o K) frente a la concentración estequiométrica del soluto, se encuentra que para una concentración determinada (denominada **concentración micelar crítica,** cmc) la disolución presenta un descenso brusco en la pendiente de la curva de Π frente a c. A partir de la cmc, la capacidad de la disolución para dispersar la luz (turbidez) aumenta rápidamente. Estos hechos indican que por encima de la cmc una parte considerable de los iones del soluto se encuentran agregados formando unidades de tamaño coloidal; estos agregados se denominan **micelas**. La dilución de la disolución por debajo de la cmc elimina las micelas, por lo que la formación de micelas es reversible. Los datos de dispersión de la luz demuestran que las micelas son aproximadamente esféricas y contienen entre 20 y unos pocos cientos de unidades monoméricas, dependiendo de compuesto considerado. La Figura 13.21*a* muestra la estructura de una micela de jabón en disolución acuosa. La parte hidrocarbonada de cada anión monomérica está orientada hacia el centro, mientras que el grupo polar COO^- está en el exterior. Una fracción importante de los grupos COO^- de la micela tienen iones Na^+ solvatados ligados a ellos (formación de pares iónicos, Sección 10.9). Con surfactantes disueltos a concentraciones altas se forman micelas no esféricas. Tales formas comprenden cilindros (rematados sus extremos por semiesferas) y discos.

La adsorción intestinal de grasas se ve facilitada por la solubilización de las moléculas de grasa en micelas formadas por aniones de ácidos biliares. La solubilización de colesterol en estas micelas de sales biliares ayuda a la excreción de colesterol fuera del cuerpo.

Aunque en ocasiones se trata de un sistema micelar como si poseyera dos fases, es mejor considerarlo como una disolución de una sola fase en la que existe el equilibrio reversible $nL \rightleftharpoons L_n$, siendo L el monómero y L_n la micela. Se demuestra que la formación de micelas no corresponde a la separación de una segunda fase por el hecho de que la cmc no tiene un valor definido y preciso, sino que corresponde a un margen estrecho de concentraciones. La Figura 13.21*b* muestra la variación de las concentraciones de monómero y de micelas frente a la concentración estequiométrica del soluto. El aumento repentino en la concentra-

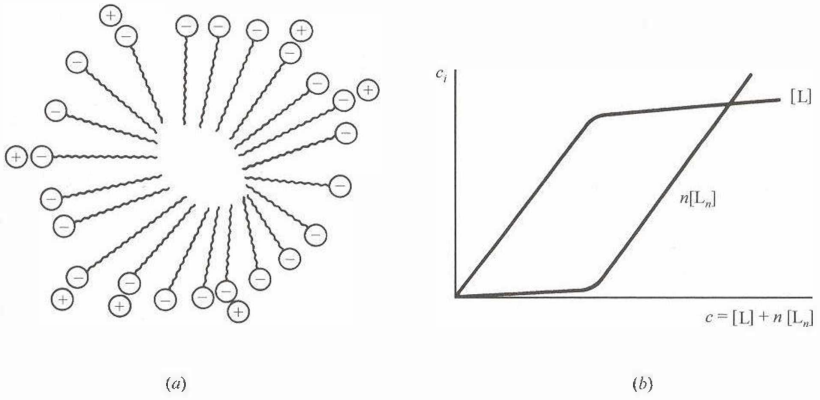


FIGURA 13.21
(*a*) Una micela de jabón en disolución acuosa.
(*b*) Concentraciones de monómero (L) y de micelas (L_n) frente a la concentración estequiométrica *c*.

ción de micelas en la cmc es consecuencia del valor elevado de n; véase el Problema 13.33. El límite $n \rightarrow \infty$ correspondería al cambio de fase que se produciría a una concentración definida para dar lugar a un sistema bifásico.

Coloides liófobos. Cuando el AgCl sólido entra en contacto con el agua no sufre una dispersión espontánea para formar un sistema coloidal. Los soles que no se pueden formar por dispersión espontánea se denominan **liófobos** («que evitan el disolvente»). Los soles liófobos son inestables termodinámicamente frente a la separación en dos fases inmiscibles (recuerde que el estado estable de un sistema es el de superficie interfacial mínima), pero la velocidad de separación puede ser infinitamente pequeña. Los soles de oro preparados por Faraday todavía se exhiben en el Museo Británico.

La enorme duración de los soles liófobos se debe normalmente a la presencia de iones adsorbidos sobre las partículas coloidales; la repulsión entre cargas del mismo signo impide que las partículas se agreguen entre sí. La presencia de iones adsorbidos se pueden poner de manifiesto por la migración de las partículas coloidales al aplicar un campo eléctrico (fenómeno denominado *electroforesis*). Otra forma de estabilizar un sol liófobo es la presencia de un polímero (una gelatina proteica, por ejemplo) en la disolución. Las moléculas del polímero quedan adsorbidas sobre las partículas coloidales, rodeando a cada una de ellas, e impidiendo por tanto su coagulación.

Muchos coloides liófobos se pueden preparar a partir de reacciones de precipitación. La precipitación en disoluciones muy diluidas o muy concentradas tiende a producir coloides. Los soles liófobos se pueden formar también descomponiendo mecánicamente una sustancia en partículas diminutas y dispersándolas en un medio. Por ejemplo, se pueden preparar emulsiones agitando vigorosamente dos líquidos esencialmente inmiscibles en presencia de un agente emulsionante (definido más adelante).

Sedimentación. Las partículas que constituyen una suspensión no coloidal de un sólido en un líquido terminarán por depositarse debido a la influencia de la gravedad, en un proceso denominado **sedimentación**. Para partículas coloidales cuyo tamaño es bastante menor que 10^3 Å, las corrientes accidentales de convección térmica y las colisiones al azar entre las partículas coloidales y las moléculas del medio de dispersión evitan la sedimentación. Un sol con partículas coloidales mayores sedimentará a lo largo del tiempo.

Emulsiones. Los líquidos de la mayoría de las emulsiones son agua y algún aceite, donde «aceite» representa un líquido orgánico esencialmente inmiscible con el agua. Estas emulsiones se clasifican en emulsiones de aceite en agua (O/A), en las que el agua es la fase continua y el aceite aparece en forma de gotitas, y emulsiones de agua en aceite (A/O), en las que el aceite constituye la fase continua. Las emulsiones son coloides liófobos. Quedan estabilizadas por la presencia de un *agente emulsionante*, que es normalmente una especie anfifílica que forma una película superficial sobre la interfase existente entre cada gota coloidal y el medio de dispersión, reduciendo de esta forma la tensión interfacial e impidiendo la coagulación. La acción limpiadora de los jabones y otros detergentes se debe en parte a su acción como agentes emulsionantes para mantener las gotitas de grasa suspendidas en el agua. La leche es una emulsión O/A de grasa en agua; el agente emulsionante es la caseína, una proteína. Muchas preparaciones farmacéuticas y cosméticas (pomadas, bálsamos, cremas) son emulsiones.

Geles. Un **gel** es un sistema coloidal semirrígido con un mínimo de dos componentes en el que ambos se extienden de forma continua a través del sistema. Un gel inorgánico está compuesto típicamente por agua atrapada en una red tridimensional de cristales diminutos de un sólido inorgánico. Los cristales permanecen unidos como consecuencia de las fuerzas de Van der Waals, y el agua está tanto adsorbida sobre los cristales como encerrada mecánicamente entre ellos. Recuérdese el precipitado blanco gelatinoso de $Al(OH)_3$ que se obtiene en la marcha analítica. A diferencia del gel, las partículas sólidas de una suspensión coloidal se encuentran totalmente separadas unas de otras y se mueven libremente en el líquido.

Cuando se enfría la disolución acuosa de la proteína gelatina, se forma un gel polimérico. En este caso, el agua se encuentra atrapada en el interior de una red formada por las cadenas largas de las moléculas del polímero. En esta red, las cadenas del polímero se encuentran entrecruzadas entre sí y se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals, por enlaces de hidrógeno y quizá por algunos enlaces covalentes. (Añádase un montón de azúcar y algún aromatizante y colorante artificial a la gelatina, y se obtendrá jalea.) El agar, un polisacárido, da lugar con el agua a un gel polimérico que se utiliza como un medio de cultivo de bacterias.

Si se elimina la fase líquida de un gel calentándolo a presión por encima de la temperatura y presión crítica del líquido (condiciones supercríticas; Sección 8.3) y permitiendo escapar el fluido, se obtiene un **aerogel**. Un aerogel es un sólido consistente de baja densidad cuyo volumen es sólo un poco menor que el del gel original. El espacio anteriormente ocupado por el líquido en un gel contiene aire en el aerogel, así que el aerogel está saturado de diminutos poros. El aerogel más estudiado es el aerogel de sílice, donde el sólido es SiO_2 (sílice), que es un sólido covalente reticulado (Sec. 24.3) con una disposición tridimensional de enlaces entre átomos de Si y O. (Sílice se encuentra en la naturaleza como arena y es el principal ingrediente del vidrio.) El gel original se puede producir por la reacción $Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2(s) + 4C_2H_5OH$ llevada a cabo en el disolvente etanol y produciendo un gel con etanol como el líquido. Algunas propiedades de los aerogeles de sílice son: densidad típica 0,1 g/cm^3, pero que puede llegar a ser tan baja como 0,003 g/cm^3; área superficial interna típica 800 m^2/g (determinada por adsorción de N_2); volumen libre interno típico 95 % pero puede llegar a alcanzar el 99,9 %; conductividad térmica típica 0,00015 J s^{-1} cm^{-1} K^{-1} (que es extremadamente baja para un sólido; véase la Figura 16.2); diámetro medio del poro 20 nm. Los aerogeles pueden encontrar uso en catálisis y en aislamiento térmico.

La nave espacial *Stardust* (polvo de estrella), lanzada en 1999 y que retornará a la Tierra en enero de 2006, alcanzará el cometa Wild 2 en el año 2004. Recogerá polvo del cometa por impactos con trozos de gel de sílice de baja densidad, el cual también recogerá (en su lado opuesto) polvo interestelar (stardust.jpl.nasa.gov/).

13.7 RESUMEN

Las moléculas de la interfase sufren fuerzas diferentes y poseen energías promedio distintas que las moléculas que se encuentran en el interior de las fases. Por tanto, es necesario efectuar un trabajo $\gamma\, d\mathcal{A}$ para cambiar de forma reversible en una cantidad $d\mathcal{A}$ el área de la superficie interfacial existente entre dos fases, siendo γ la tensión superficial.

Para una interfase de forma esférica, la existencia de la tensión superficial da lugar a una diferencia de presión entre el interior de las dos fases de la forma $\Delta P = 2\gamma/R$, donde R es el radio de la superficie interfacial curva; la fase situada en lado cóncavo de la interfase se encuentra a una presión superior. Como la interfase líquido-vapor de un tubo capilar es curva, esta diferencia de presión provoca un ascenso capilar del líquido, que viene dado por la Ecuación (13.12) para un ángulo de contacto nulo.

La termodinámica de los sistemas con efectos superficiales significativos se basa en sustituir el sistema real por un modelo que consiste en dos fases homogéneas α y β separadas por una superficie de espesor nulo σ (la superficie divisoria de Gibbs). Se asignan propiedades termodinámicas extensivas a la superficie divisoria de acuerdo al criterio $n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta$, $U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta$, etc., donde n_i y U son los moles de i y la energía interna del sistema global. Las propiedades termodinámicas de la superficie divisoria hipotética σ dependen de la localización de σ, por lo que no son, en general, observables experimentalmente. La adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ del componente i respecto al componente 1 se define como $\Gamma_{i(1)} = n_i^\sigma/\mathcal{A}$, donde n_i^σ corresponde a la superficie divisoria particular en la que $n_1^\sigma = 0$ y $\mathcal{A}$ es el área de la interfase plana. La adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ se puede determinar experimentalmente y está relacionada con la variación de la tensión superficial γ respecto al logaritmo de actividad de i, de acuerdo con la isoterma de adsorción de Gibbs (13.33) y (13.34).

Ciertas moléculas anfifílicas (que contienen tanto grupos hidrofílicos como hidrofóbicos) pueden formar monocapas expandidas de espesor unimolecular sobre el agua.

Los gases pueden ser quimisorbidos o adsorbidos físicamente sobre los sólidos. En una isoterma de adsorción gas-sólido se representa v (el volumen del gas corregido a 0 °C y 1 atm, adsorbido por gramo de sólido) frente a la presión del gas P. La isoterma de Langmuir (13.36) funciona bastante bien para la quimisorción.

Un sistema coloidal contiene partículas cuyas dimensiones, al menos en una dirección, se encuentran en el intervalo comprendido entre 20 y 10^4 Å.

Los tipos de cálculos más importantes que se han tratado en este capítulo incluyen:

- La determinación de la diferencia de presión entre ambos lados de una interfase esférica a partir de $\Delta P = 2\gamma/R$.
- La determinación de la tensión superficial a partir del ascenso capilar, utilizando la Ecuación (13.12).

- La determinación de la adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs (13.34).
- El cálculo de las constantes de la isoterma de Langmuir (13.36) a partir de la representación gráfica de $1/v$ frente a $1/P$.
- El cálculo de las áreas superficiales de los sólidos empleando la isoterma BET (13.40) y datos de adsorción.
- La determinación de los calores isostéricos de adsorción a partir de la Ecuación (13.41).

LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Adamson; Aveyard y Haydon; Defay, Prigogine, Bellemans y Everett; Gasser. Tensiones superficiales e interfaciales: J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1**, 841 (1972); *Landolt-Börnstein,* vol. II, parte 3, págs. 420-468.

PROBLEMAS

Sección 13.1

13.1. ¿Verdadero o falso? (*a*) Incrementando el área de una interfase líquido-vapor se incrementa la U del sistema. (*b*) La tensión superficial de un líquido tiende a cero cuando se alcanza la temperatura crítica.

13.2. Dé las unidades SI de la tensión superficial.

13.3. (*a*) Calcule la superficie de una esfera de oro de 1,0 cm^3. (*b*) Calcule el área superficial de una dispersión coloidal de 1,0 cm^3 de oro en la que cada partícula de oro es una esfera de radio 300 Å.

13.4. Calcule el trabajo mínimo necesario para aumentar el área de la superficie del agua desde 2,0 a 5,0 cm^2 a 20 °C. La tensión superficial del agua es 73 dinas/cm a 20 °C.

13.5. La tensión superficial del acetato de etilo es 26,5 mN/m a 0 °C, y su temperatura crítica es 523,2 K. Estime su tensión superficial a 50 °C. El valor experimental es 20,2 mN/m.

13.6. J. R. Brock y R. B. Bird [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1**, 174 (1955)] encontraron que para los líquidos que no presentan polaridad muy elevada o puentes de hidrógeno, la constante γ_0 de (13.3) se puede aproximar correctamente mediante la expresión

$$\gamma_0 = (P_c/\text{atm})^{2/3}(T_c/\text{K})^{1/3}(0{,}432/Z_c - 0{,}951) \text{ dinas/cm}$$

donde P_c, T_c y Z_c son la presión, temperatura y factor de compresibilidad críticos. Para el acetato de etilo, P_c = 37,8 atm, T_c = 523,2 K y Z_c = 0,252. Calcule el porcentaje de error en el valor predicho por Brock y Bird para γ del acetato de etilo a 0 °C. El valor experimental es 26,5 dinas/cm.

13.7. Calcule γ/l_z de la Ecuación (13.5) para los valores habituales l_z = 10 cm y γ = 50 dinas/cm; exprese el resultado en atmósferas.

Sección 13.2

13.8. ¿Verdadero o falso? (*a*) En un sistema cerrado en equilibrio sin paredes entre las fases, todas las fases deben estar a la misma presión y a la misma temperatura. (*b*) En un sistema bifásico con una interfase curvada, la fase del lado cóncavo está a una presión más alta que la otra fase.

13.9. Calcule la presión en el interior de una burbuja de gas en agua a 20 °C si la presión del agua es 760 torr y el radio de la burbuja es 0,040 cm. (Véase el Problema 13.4 para el valor de γ.)

13.10. A 20 °C, el ascenso capilar a nivel del mar del metanol en contacto con aire en un tubo con diámetro interno de 0,350 mm es 3,33 cm. El ángulo de contacto es cero. Las densidades del metanol y del aire a 20 °C son 0,7914 y 0,0012 g/cm^3. Calcule γ para el CH_3OH a 20 °C.

13.11. Para la interfase Hg-aire en contacto con el vidrio, θ = 140°. Calcule el descenso capilar del Hg en contacto con aire a 20 °C en un tubo de vidrio con diámetro interno de 0,350 mm. Para el Hg a 20 °C, ρ = 13,59 g/cm^3 y γ = 490 ergs/cm^2. (Véase el Problema 13.10.)

13.12. A 20 °C, la tensión interfacial entre los líquidos *n*-hexano y agua es 52,2 ergs/cm^2. Las densidades del *n*-hexano y del agua a 20 °C son 0,6599 y 0,9982 g/cm^3. Suponiendo un ángulo de contacto nulo, calcule el ascenso capilar a 20 °C en un tubo de diámetro interno 0,350 mm introducido en un sistema bifásico *n*-hexano-agua.

13.13. (*a*) En la Ecuación (13.12), h es la altura del fondo del menisco. Por tanto, (13.12) desprecia la presión debida a la pequeña cantidad de líquido β que se encuentra por encima de este fondo del menisco. Demuestre que si se tiene en cuenta este líquido, $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)gr(h + \frac{1}{3}r)$ para $\theta = 0$. (*b*) Resuelva de nuevo el Problema 13.10 empleando esta ecuación más precisa.

13.14. Dos tubos capilares con radios internos 0,600 y 0,400 mm se introducen en un líquido de densidad 0,901 g/cm^3 en contacto con aire de densidad 0,001 g/cm^3. La diferencia entre los ascensos capilares en los dos tubos es de 1,00 cm. Calcule γ. Suponga ángulo de contacto nulo.

Sección 13.3

13.15. En las disoluciones diluidas, la tensión superficial suele variar linealmente con la concentración molar del soluto: $\gamma = \gamma^* - bc$, donde b es una constante. Demuestre que en este caso $\Gamma_{2(1)} = (\gamma^* - \gamma)/RT$.

13.16. A 21 °C, las tensiones superficiales de disoluciones acuosas de $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, en función de la molalidad del soluto, son:

m/(mmol/kg)	11,6	15,66	19,99	27,40	40,8
γ/(dinas/cm)	61,3	59,2	56,1	52,5	47,2

Calcule $\Gamma_{2(1)}$ para una disolución con 20 mmoles de soluto por kilogramo de agua. Utilice la ecuación que corresponde a (13.34) en la escala de molalidad.

13.17. Demuestre que para la disolución binaria de un electrolito, la isoterma de adsorción de Gibbs es

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{\nu RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln (\gamma_2 m_2/m^\circ)}\right)_T$$

donde γ_2 y m_2 son el coeficiente de actividad iónico medio y la molalidad del soluto, ν y m° se definen en (10.45) y (10.41). Las diferencias entre esta ecuación y (13.33) son la presencia de ν y el hecho de que los coeficientes de actividad no se pueden despreciar en las disoluciones diluidas de electrólitos.

13.18. Cierta disolución de un soluto i en agua tiene una fracción molar $x_i = 0{,}10$. La interfase contiene $2{,}0 \times 10^{-8}$ moles de i y 45×10^{-8} moles de H_2O. El área superficial de la disolución es 100 cm^2. Calcule $\Gamma_{i(1)}$.

13.19. Demuestre que $\gamma = (\partial A/\partial \mathcal{A})_{T,V,n_i}$, donde la energía de Helmholtz del sistema es $A \equiv U - TS$. [*Sugerencia*: Utilice (13.22).]

13.20. (*a*) Sea z_0 la posición de la superficie divisoria para la cual $n_1^\sigma = 0$. Utilice (13.19) con i sustituido por 1 para demostrar que $z_0 = (c_1^\beta V - n_1)/\mathcal{A}(c_1^\beta - c_1^\alpha)$. (*b*) Sustituya el resultado de (*a*) en la expresión (13.19) de n_i^σ para demostrar que

$$\Gamma_{i(1)} = \frac{1}{\mathcal{A}}\left[(n_i - c_i^\beta V) - (n_1 - c_1^\beta V)\frac{c_i^\beta - c_i^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha}\right]$$

13.21. (*a*) Demuestre que si $c_1^\beta \ll c_1^\alpha$ y $c_i^\beta \ll c_i^\alpha$, entonces $n_i - c_i^\beta V = n_{i,r}^\alpha + n_i^s$ y $n_1 - c_1^\beta V = n_{1,r}^\alpha + n_1^s$, donde las magnitudes de los segundos miembros se definen de acuerdo a la Ecuación (13.31). Comience escribiendo n_i como suma de los moles de i en las dos fases y en la interfase. (*b*) Sustituya el resultado de (*a*) en la ecuación para $\Gamma_{i(1)}$ del Problema 13.20*b* para deducir (13.31).

Sección 13.4

13.22. Para el ácido esteárico [$CH_3(CH_2)_{16}COOH$], el área por molécula en el punto de Pockels es 20 Å^2 y la densidad es 0,94 g/cm^{3}a 20 °C. Estime la longitud de una molécula de ácido esteárico.

13.23. Un acre = 4057 m^2. Una cucharadita $\approx$ 4,8 cm^3. (*a*) A partir de los datos de Franklin de la Sección 13.4, calcule el espesor de la película de aceite de oliva. Suponga que empleó exactamente una cucharadita de aceite. (*b*) El aceite de oliva está compuesto fundamentalmente por trioleato glicérico [$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$] con una densidad de 0,90 g/cm^3 a temperatura ambiente. Calcule el área ocupada por cada molécula de aceite de oliva en el experimento de Franklin. (*c*) Calcule $\Gamma_{2(1)}$ para la monocapa de Franklin.

Sección 13.5

13.24. Para el N_2 adsorbido sobre una muestra de carbón activo a −77 °C, los volúmenes adsorbidos (corregidos a 0 °C y 1 atm) por gramo de carbón activo son, frente a la presión de N_2:

P/atm	3,5	10,0	16,7	25,7	33,5	39,2
v/(cm^3/g)	101	136	153	162	165	166

(*a*) Ajuste estos datos a la isoterma de Langmuir (13.36) y calcule los valores de v_{mon} y b. (*b*) Ajuste los datos a la isoterma de Freundlich y calcule los valores de k y a. (*c*) Calcule v a 7,0 atm utilizando tanto la isoterma de Langmuir como la de Freundlich.

13.25. La *isoterma de Temkin* para la adsorción de gases sobre sólidos es $v = r \ln sP$, donde r y s son constantes. (*a*) ¿Qué magnitudes habría que representar para obtener una línea recta si se cumpliera la isoterma de Temkin? (*b*) Ajuste los datos del Problema 13.24 a la isoterma de Temkin y calcule r y s.

13.26. Además de la representación de $1/v$ frente a $1/P$, existe otra forma de representar la isoterma de Langmuir (13.36) para obtener una línea recta. ¿Cuál es esta forma?

13.27. Para el N_2 adsorbido sobre cierta muestra de polvo de ZnO a 77 K, los volúmenes adsorbidos (recalculados a 0 °C y 1 atm) por gramo de ZnO en función de la presión de N_2 son:

P/torr	v/(cm^3/g)	P/torr	v/(cm^3/g)	P/torr	v/(cm^3/g)
56	0,798	183	1,06	442	1,71
95	0,871	223	1,16	533	2,08
145	0,978	287	1,33	609	2,48

El punto de ebullición normal del N_2 es 77 K. (*a*) Represente gráficamente v frente a P y decida si es más adecuada la isoterma de Langmuir o la BET. (*b*) Utilice la ecuación escogida en (*a*) para calcular el volumen v_{mon}, necesario para formar una monocapa; calcule también la otra constante de la isoterma. (*c*) Suponga que una molécula de N_2 adsorbida ocupa una superficie de 16 Å^2 y calcule el área superficial de 1,00 g de ZnO pulverizado.

13.28. Demuestre que para $\theta \ll 1$, la isoterma de Langmuir (13.36) conduce a la isoterma de Freundlich con $a = 1$.

13.29. Demuestre que las hipótesis de Langmuir conducen a (13.37) para una mezcla de dos gases A y B en el equilibrio de adsorción no disociativa sobre un sólido.

13.30. Para H_2 adsorbido sobre W pulverizado se obtuvieron los siguientes datos:

θ	0,005	0,005	0,10	0,10	0,10
P/torr	0,0007	0,03	8	23	50
t/°C	500	600	500	600	700

siendo t la temperatura Celsius y P la presión de H_2 en equilibrio con el volframio para una fracción de la superficie recubierta θ. (*a*) Para $\theta = 0{,}005$, calcule el promedio de $\Delta\overline{H}_a$ en el intervalo entre 500 y 600 °C. (*b*) Para $\theta = 0{,}10$, calcule el promedio de $\Delta\overline{H}_a$ para cada uno de los intervalos 500-600 °C y 600-700 °C.

13.31. (*a*) Escriba la isoterma BET en la forma $v/v_{mon} = f(P)$. (*b*) Demuestre que si $P \ll P^*$, la isoterma BET se reduce a la isoterma de Langmuir.

13.32. Cuando se calienta progresivamente CO quimisorbido sobre W, se liberan cantidades importantes de gas en los intervalos de temperatura 400-600 K y 1400-1800 K, sin que las pérdidas de gas sean significativas a otras temperaturas. ¿Qué sugiere este hecho sobre el CO adsorbido sobre wolframio?

Sección 13.6

13.33. Sea K_c° la constante de equilibrio normal en la escala de concentraciones para el equilibrio $n\text{L} \rightleftharpoons \text{L}_n$ entre monómeros y micelas en disolución, siendo L una especie sin carga (polioxietileno, por ejemplo). (*a*) Sea c la concentración estequiométrica del soluto (es decir, el número de moles de monómero empleados para preparar un litro de disolución) y sea x la concentración de micelas en el equilibrio: $x = [\text{L}_n]$, donde los corchetes indican concentración. Demuestre que $c = nx + (x/K_c)^{1/n}$. Suponga que todos los coeficientes de actividad son 1. (*b*) Sea f la fracción de L presente en forma de monómero. Demuestre que $f = 1 - nx/c$. (*c*) Para $n = 50$ y $K_c^\circ = 10^{200}$, calcule y represente gráficamente [L], $n[\text{L}_n]$ y f en función de c. (*Sugerencia*: Calcule c para algunos valores arbitrarios de x mejor que al revés.) (*d*) Si se considera la cmc como el valor de c para el cual $f = 0{,}5$, calcule el valor de la cmc.

General

13.34. Para las disoluciones acuosas de los ácidos alifáticos saturados a 18 °C, las tensiones superficiales se ajustan a la ecuación

$$\gamma = [73{,}0 - 29{,}9 \log_{10}(ac + 1)] \text{ dinas/cm}$$

donde a es una constante y c es la concentración del ácido. (*a*) Calcule $\Gamma_{2(1)}$ en función de la concentración. (*b*) ¿A qué isoterma de adsorción gas-sólido es semejante la expresión de (*a*)? (*c*) Para el ácido butanoico, $a = 19{,}64$ dm^3/mol. Represente gráficamente $\Gamma_{2(1)}$ frente a c para las disoluciones acuosas de este ácido en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 1 mol/dm^3.

13.35. A partir de la Ecuación (13.9), una gota de líquido de radio r se encuentra a una presión mayor que la del vapor en equilibrio con la misma. Este incremento de presión afecta al potencial químico del líquido e incrementa ligeramente su presión de vapor. (*a*) Utilice la forma integrada de la Ecuación (7.25) del Problema 7,49 para demostrar que la presión de vapor P_r de la gota es

$$P_r = P \exp(2\gamma V_{m,l}/rRT)$$

donde $V_{m,l}$ es el volumen molar del líquido y P es su presión de vapor. Esta es la *ecuación de Kelvin*. (*b*) La presión de vapor y la tensión superficial del agua a 20 °C son 17,535 torr y 73 dinas/cm. Calcule la presión de vapor a 20 °C de una gota de agua de radio $1{,}00 \times 10^{-5}$ cm.

BIBLIOGRAFÍA

Adamson, A. W., y A. P. Gast: *The Physical Chemistry of Surfaces,* 6.ª ed., Wiley, 1997.

Allcock, H. R., y F. W. Lampe: *Contemporary Polymer Chemistry,* 2.ª ed., Prentice-Hall, 1990.

Andrews, F. C.: *Equilibrium Statistical Mechanics,* 2.ª ed., Wiley, 1975.

Andrews, F. C.: *Thermodynamics.* Wiley-Interscience, 1971.

Atkins, P. W., y R. S. Friedman: *Molecular Quantum Mechanics,* 3.ª ed., Oxford, 1999.

Aveyard, R., y D. A. Haydon: *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry,* Cambridge, 1973.

Bamford, C. H., y C. F. H. Tipper (eds.): *Comprehensive Chemical Kinetics,* vols. 1-37, Elsevier, 1969-1999.

Bates, R. G.: *Determination of* pH, 2.ª ed., Wiley-Interscience, 1973.

Becker, E. D.: *High-Resolution NMR,* 3.ª ed., Academic, 1999.

Bernasconi, C. F. (ed.): *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions,* partes 1 y 2, 4.ª ed. [vol. 6 de A. Weissberger (ed.), *Techniques of Chemistry*], Wiley, 1986.

Billmeyer, F. W.: *Textbook of Polymer Science,* 3.ª ed., Wiley, 1984.

Bird, R. B., W. E. Stewart y E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena,* Wiley, 1960.

Bockris, J. O.'M., y A. K. Reddy: *Modern Electrochemistry,* Plenum, 1970; 2.ª ed., vol. 1, Perseus, 1998.

Bovey, F. A.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* 2.ª ed., Academic, 1988.

Brand, J. C. D., J. C. Speakman y J. K. Tyler: *Molecular Structure,* 2.ª ed., Halsted, 1975.

Buerger, M. J.: *Contemporary Crystallography,* McGraw-Hill, 1970.

Campbell, I. D., y R. A. Dwek: *Biological Spectroscopy,* Benjamin/Cummings, 1984.

Chang, R.: *Basic Principles of Spectroscopy,* McGraw-Hill, 1971.

Chapra, S. C., y R. P. Canale: *Numerical Methods for Engineers,* 3.ª ed., McGraw-Hill, 1998.

Cotton, F. A.: *Chemical Applications of Group Theory,* 3.ª ed., Wiley, 1990.

Craig, N.: *Entropy Analysis,* Wiley, 1992.

Davidson, N. R.: *Statistical Mechanics,* McGraw-Hill, 1962.

Davies, C. W.: *Ion Association,* Butterworth, 1962.

Debenedetti, P. G.: *Metastable Liquids,* Princenton, 1997.

Defay, R., I. Prigogine, A. Bellemans, y D. H. Everett: *Surface Tension and Adsorption,* Wiley, 1966.

de Heer, J.: *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry,* Prentice-Hall, 1986.

DeKock, R. L., y H. B. Gray: *Chemical Bonding and Structure,* Benjamin/Cummings, 1980.

Denbigh, K.: *The Principles of Chemical Equilibrium,* 4.ª ed., Cambridge, 1981.
Dickerson, R. E.: *Molecular Thermodynamics,* Benjamin/Cummings, 1969.
Domenicano, A., e I. Hargittai: *Accurate Molecular Structures,* Oxford, 1992.
Espenson, J. H.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms,* 2.ª ed., McGraw-Hill, 1995.
Eyring, H., D. Henderson y W. Jost (eds.): *Physical Chemistry: An Advanced Treatise,* Academic, 1967-1975.
Forst, W.: *Theory of Unimolecular Reactions,* Academic, 1973.
Franks, F. (ed.): *Water: A Comprehensive Treatise,* vols. 1-7, Plenum, 1972-1982.
Friebolin, H.: *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy,* 3.ª ed., Wiley, 1998.
Gardiner, W. C.: *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions,* Benjamin, 1969.
Gasser, R. P. H.: *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals,* Oxford, 1985.
Glusker, J. P., y K. N. Trueblood: *Crystal Structure Analysis,* 2.ª ed., Oxford, 1985.
Gordy, W.: *Theory and Applications of Electron Spin Resonance,* Wiley, 1979.
Gordy, W., y R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra,* 3.ª ed., Wiley-Interscience, 1984.
Graybeal, J. D.: *Molecular Spectroscopy,* McGraw-Hill, 1988.
Guggenheim, E. A.: *Thermodynamics,* 5.ª ed., North-Holland, 1967.
Günther, H.: *NMR Spectroscopy,* 2.ª ed., Wiley, 1995.
Haase, R., y H. Schönert: *Solid-Liquid Equilibrium,* Pergamon, 1969.
Hague, D. N.: *Fast Reactions,* Wiley-Interscience, 1971.
Halliday, D., y R. Resnick: *Physics,* 3.ª ed., Wiley, 1978.
Hanna, M. W.: *Quantum Mechanics in Chemistry,* 3.ª ed., Benjamin-Cummings, 1981.
Harmony, M. D.: *Introduction to Molecular Energies and Spectra,* Holt, Rinehart and Winston, 1972.
Hehre, W. J., L. Radom, P. v. R. Schleyer y J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory,* Wiley, 1986.
Herzberg, G: *Molecular Spectra and Molecular Structure,* vols. 1-3, Van Nostrand Reinhold, 1950, 1945, 1966.
Hill, T. L.: *An Introduction to Statistical Thermodynamics,* Addison-Wesley, 1960.
Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird: *The Molecular Theory of Gases and Liquids,* Wiley, 1954.
Holbrook, K. A., M. J. Pilling y S. H. Robertson: *Unimolecular Reactions,* 2.ª ed., Wiley, 1996.
Hollas, J. M.: *High Resolution Spectroscopy,* Butterworths, 1982.
Ives, D. J. G., y G. J. Janz (eds.): *Reference Electrodes,* Academic, 1961.
Jackson, E. A.: *Equilibrium Statistical Mechanics,* Prentice-Hall, 1968.
Jensen, F.: *An Introduction to Computational Chemistry,* Wiley, 1998.
Karplus, M., y R. N. Porter: *Atoms and Molecules,* Benjamin, 1970.
Kauzmann, W.: *Kinetic Theory of Gases,* Benjamin, 1966.
Kennard, E. H.: *Kinetic Theory of Gases,* McGraw-Hill, 1938.
Kestin, J.: *A Course in Thermodynamics,* vols. I y II, Blaisdell, 1966, 1968.
Kestin, J., y J. R. Dorfman: *A Course in Statistical Thermodynamics,* Academic, 1971.
Kirkwood, J. G., e I. Oppenheim: *Chemical Thermodynamics,* McGraw-Hill, 1961.
Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics,* 6.ª ed., Wiley, 1986.
Knox, J. H.: *Molecular Thermodynamics,* Wiley-Interscience, 1978.
Laidler, K. J.: *Theories of Chemical Reaction Rates,* McGraw-Hill, 1969.
Laidler, K. J.: *Chemical Kinetics,* 3.ª ed., Harper and Row, 1987.
Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen (Numerical Data and Functional Relation-ships),* 6.ª ed., Springer-Verlag, 1950-1980; New Series, 1961.
Leach, A. R.: *Molecular Modelling,* Addison-Wesley Longman, 1997.
Levine, I. N.: *Molecular Spectroscopy,* Wiley-Interscience, 1975.
Levine, I. N.: *Quantum Chemistry,* 5.ª ed., Prentice-Hall, 2000.
Levine, R. D., y R. B. Bernstein: *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity,* Oxford, 1987.
Lewis, G. N., y M. Randall, revisado por K. S. Pitzer y L. Brewer: *Thermodynamics,* 2.ª ed., McGraw-Hill, 1961.

Lide, D. R., y H. V. Kehiaian, *Handbook of Thermophysical and Termochemical Data,* CRC Press, 1994.
Long, D. A.: *Raman Spectroscopy,* McGraw-Hill, 1977.
Lowe, J. P.: *Quantum Chemistry,* 2.ª ed., Academic, 1993.
McClelland, B. J.: *Statistical Thermodynamics,* Chapman and Hall, 1973.
McGlashan, M. L.: *Chemical Thermodynamics,* Academic, 1980.
McQuarrie, D. A.: *Statistical Thermodynamics,* Harper and Row, 1973.
McQuarrie, D. A.: *Quantum Chemistry,* University Science Books, 1983.
Mandl, F.: *Statistical Physics,* 2.ª ed., Wiley, 1988.
Mann, B. E., y J. W. Akitt: *NMR and Chemistry,* 4.ª ed., Stanley Thornes, 2000.
Moore, J. W., y R. G. Pearson: *Kinetics and Mechanism,* 3.ª ed., Wiley-Interscience, 1981.
Münster, A.: *Classical Thermodynamics,* Wiley-Interscience, 1970.
Nicholas, J. E.: *Chemical Kinetics,* Wiley, 1976.
Park, D.: *Introduction to the Quantum Theory,* 3.ª ed., McGraw-Hill, 1992.
Parr, R. G., y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules,* Oxford, 1989.
Pitzer, K. S. (ed.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions,* CRC Press, 1991.
Pitzer, K. S.: *Thermodynamics,* 3.ª ed., McGraw-Hill, 1994.
Present, R. D.: *Kinetic Theory of Gases,* McGraw-Hill, 1958.
Press, W. H., et al.: *Numerical Recipes in FORTRAN,* 2.ª ed., Cambridge, 1993.
Prigogine, I., y R. Defay: *Chemical Thermodynamics,* Longmans Green, 1954.
Quinn, T. J.: *Temperature,* 2.ª ed., Academic, 1990.
Reed, T. R., y K. E. Gubbins: *Applied Statistical Mechanics,* McGraw-Hill, 1973.
Reid, R. C., J. M. Prausnitz y B. E. Poling: *The Properties of Gases and Liquids,* 4.ª ed., McGraw-Hill, 1987.
Reynolds, W. C., y H. C. Perkins: *Engineering Thermodynamics,* McGraw-Hill, 1977.
Ricci, J. E.: *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium,* Dover, 1966.
Robinson, R. A., y R. H. Stokes: *Electrolyte Solutions,* 2.ª ed., Butterworth, 1959.
Rosenberg, R. M., y I. M. Klotz: *Chemical Thermodynamics,* 6.ª ed., Wiley, 2000.
Rossiter, B. W., J. F. Hamilton y R. C. Baetzold: *Physical Methods of Chemistry,* vols. I-X, 2.ª ed., Wiley, 1986-1993.
Rowlinson, J. S., y F. L. Swinton: *Liquids and Liquid Mixtures,* 3.ª ed., Butterworth, 1982.
Sands, D. E.: *Introduction to Crystallography,* Benjamin, 1969; Dover, 1993.
Schonland, D. S.: *Molecular Symmetry,* Van Nostrand Reinhold, 1965.
Shoemaker, D. P., C. W. Garland y J. W. Nibler: *Experiments in Physical Chemistry,* 6.ª ed., McGraw-Hill, 1995.
Sokolnikoff, I. S., y R. M. Redheffer: *Mathematics of Physics and Modern Engineering,* 2.ª ed., McGraw-Hill, 1966.
Somorjai, G. A.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis,* Wiley, 1994.
Steinfeld, J. I., J. S. Francisco y W. L. Hase: *Chemical Kinetics and Dynamics,* 2.ª ed., Prentice-Hall, 1998.
Straughan, B. P., y S. Walker (eds.): *Spectroscopy,* vols. 1-3, 2.ª ed., Chapman and Hall, 1976.
Sugden, T. M., y C. N. Kenney: *Microwave Spectroscopy of Gases,* Van Nostrand, 1965.
Tabor, D.: *Gases, Liquids, and Solids,* 3.ª ed., Cambridge, 1991.
Tester, J., y M. Modell: *Thermodynamics and Its Applications,* 3.ª ed., Prentice-Hall, 1997.
Van Ness, H. C., y M. M. Abbott: *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions,* McGraw-Hill, 1982.
Van Wylen, G. S., y R. E. Sonntag C. Borgnakke: *Fundamentals of Classical Thermodynamics,* 4.ª ed., Wiley, 1993.
Wayne, R. P.: *Principles and Applications of Photochemistry,* Oxford, 1988.
Weston, R., y H. Schwarz: *Chemical Kinetics,* Prentice-Hall, 1972.
Wilkinson, F.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms,* Van Nostrand Reinhold, 1980.
Young, D. A.: *Phase Diagrams of the Elemts,* University of California, 1991.
Zemansky, M. W., y R. H. Dittman: *Heat and Thermodynamics,* 6.ª ed., McGraw-Hill, 1981.

APÉNDICE

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL ESTADO NORMAL A 25 °C y 1 BAR°

Sustancia	$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_f G^\circ_{298}$ / kJ mol^{-1}	$S^\circ_{m,298}$ / J mol^{-1} K^{-1}	$C^\circ_{P,m,298}$ / J mol^{-1} K^{-1}
$Ag^+(ac)$	105,56	77,09	72,8	
$Br(g)$	111,884	82,396	175,022	20,786
$Br^-(ac)$	−121,55	−103,97	82,4	−141,8
$Br_2(l)$	0	0	152,231	75,689
$Br_2(g)$	30,907	3,110	245,463	36,02
C(grafito)	0	0	5,740	8,527
C(diamante)	1,897	2,900	2,377	6,115
$C(g)$	716,682	671,257	158,096	20,838
$CF_4(g)$	−925	−879	261,61	61,09
$CH_4(g)$	−74,81	−50,72	186,264	35,309
$CO(g)$	−110,525	−137,168	197,674	29,116
$CO_2(g)$	−393,509	−394,359	213,74	37,11
$CO_3^{2-}(ac)$	−677,14	−527,81	−56,9	
$COF_2(g)$	−634,7	−619,2	258,60	46,82
$C_2H_2(g)$	226,73	209,20	200,94	43,93
$C_2H_4(g)$	52,26	68,15	219,56	43,56
$C_2H_6(g)$	−84,68	−32,82	229,60	52,63
$C_2H_5OH(l)$	−277,69	−174,78	160,7	111,46
$(CH_3)_2O(g)$	−184,05	−112,59	266,38	64,39
$C_3H_8(g)$	−103,85	−23,37	270,02	73,51
$C_6H_6(g)$	82,93	129,7	269,31	81,67
Ciclohexeno(g) (C_6H_{10})	−5,36	107,0	310,86	105,02
α-D-Glucosa(c) $(C_6H_{12}O_6)$	−1274,4	−910,1	212,1	218,8
Sacarosa(c) $(C_{12}H_{22}O_{11})$	−2221,7	−1543,8	360,2	425,5
$CH_3(CH_2)_{14}COOH(c)$	−890,8	−314,5	455,2	460,7
$CaCO_3$(calcita)	−1206,92	−1128,79	92,9	81,88
$CaCO_3$(aragonita)	−1207,13	−1127,75	88,7	81,25
$CaO(c)$	−635,09	−604,03	39,75	42,80
$Cl(g)$	121,679	105,680	165,198	21,840
$Cl^-(ac)$	−167,159	−131,228	56,5	−136,4
$Cl_2(g)$	0	0	223,066	33,907

Sustancia	$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_f G^\circ_{298}$ / kJ mol^{-1}	$S^\circ_{m,298}$ / J mol^{-1} K^{-1}	$C^\circ_{P,m,298}$ / J mol^{-1} K^{-1}
Cu(*c*)	0	0	33,150	24,435
Cu^{2+}(*ac*)	64,77	65,49	−99,6	
F_2(*g*)	0	0	202,78	31,30
Fe(*c*)	0	0	27,28	25,10
Fe^{3+}(*ac*)	−48,5	−4,7	−315,9	
H(*g*)	217,965	203,247	114,713	20,784
H^+(*ac*)	0	0	0	0
H_2(*g*)	0	0	130,684	28,824
HD(*g*)	0,138	−1,464	143,801	29,196
D_2(*g*)	0	0	144,960	29,196
HBr(*g*)	−36,40	−53,45	198,695	29,142
HCl(*g*)	−92,307	−95,299	186,908	29,12
HF(*g*)	−271,1	−273,2	173,779	29,133
HN_3(*g*)	294,1	328,1	238,97	43,68
H_2O(*l*)	−285,830	−237,129	69,91	75,291
H_2O(*g*)	−241,818	−228,572	188,825	33,577
H_2O_2(*l*)	−187,78	−120,35	109,6	89,1
H_2S(*g*)	−20,63	−33,56	205,79	34,23
K^+(*ac*)	−252,38	−283,27	102,5	21,8
KCl(*c*)	−436,747	−409,14	82,59	51,30
Mg(*c*)	0	0	32,68	24,89
Mg(*g*)	147,70	113,10	148,650	20,786
MgO(*c*)	−601,70	−569,44	26,94	37,15
N(*g*)	472,704	455,563	153,298	20,786
N_2(*g*)	0	0	191,61	29,125
NH_3(*g*)	−46,11	−16,45	192,45	35,06
NH_2CH_2COOH(*c*)	−528,10	−368,44	103,51	99,20
NO(*g*)	90,25	86,55	210,761	29,844
NO_2(*g*)	33,18	51,31	240,06	37,20
NO_3^-(*ac*)	−207,36	−111,25	146,4	−86,6
N_2O_4(*g*)	9,16	97,89	304,29	77,28
Na(*g*)	107,32	76,761	153,712	20,786
Na^-(*ac*)	−240,12	−261,905	59,0	46,4
NaCl(*c*)	−411,153	−384,138	72,13	50,50
O(*g*)	249,170	231,731	161,055	21,912
O_2(*g*)	0	0	205,138	29,355
OH^-(*ac*)	−229,994	−157,244	−10,75	−148,5
PCl_3(*g*)	−287,0	−267,8	311,78	71,84
PCl_5(*g*)	−374,9	−305,0	364,58	112,80
SO_2(*g*)	−296,830	−300,194	248,22	39,87
Si(*g*)	455,6	411,3	167,97	22,251
SiC(β, cúbico)	−65,3	−62,8	16,61	26,86
SiO_2(cuarzo)	−910,94	−856,64	41,84	44,43
Sn(gris)	−2,09	0,13	44,14	25,77
Sn(blanco)	0	0	51,55	26,99
SO_4^{2-}(*ac*)	−909,27	−744,53	20,1	−293

[a] Datos obtenidos principalmente por conversión a partir de valores de D. D. Wagman et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, *Natl. Bur. Stand. Tech. Notes* 270-3, 270-4, 270-5, 270-6, 270-7 y 270-8, Washington, 1968-1981. Se ha usado para los solutos los estados estándar en la escala de molalidades.

RESPUESTAS A PROBLEMAS SELECCIONADOS

1.1 (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F. **1.2** (*a*) Cerrado, no aislado. **1.3** (*a*) 3; (*b*) 3. **1.5** (*a*) 19.300 kg/m^3. **1.6** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) V. **1.7** (*a*) 32,0; (*b*) 32,0 uma; (*c*) 32,0; (*d*) 32,0 g/mol. **1.8** $x_{HCl} = 0{,}063$. **1.9** (*a*) $1{,}99 \times 10^{-23}$ g. **1.10** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V. **1.11** (*a*) 5.5×10^6 cm^3; (*b*) 1.0×10^4 bar; (*c*) 0.99×10^4 atm; (*d*) 1.5×10^3 kg/m^3. **1.12** 652,4 torr. **1.13** (*a*) 33,9 ft; (*b*) 0,995 atm. **1.15** (*a*) 2,44 atm; (*b*) 16%. **1.17** 30,1 g/mol, 30.1. **1.18** 1,11 g/L. **1.19** $82{,}06_5$ cm^3 atm mol^{-1} K^{-1}. **1.20** 31.0_7. **1.21** 0,133 mol N_2, 0,400 mol H_2, 1,33 mol NH_3. **1.24** 1800 kPa. **1.25** (*a*) 17,5 kPa; (*b*) 0,857 para H_2. **1.26** 32,3 cm^3. **1.27** 0,60 mol y 0,40 mol. **1.28** (*a*) $2{,}5 \times 10^{19}$; (*b*) $3{,}2 \times 10^{10}$. **1.29** 0,0361 g y 0,619. **1.30** $5{,}3 \times 10^{21}$ g. **1.31** (*a*) $6{,}4 \times 10^{-5}$ bar; (*b*) 460 K; (*c*) $1{,}2 \times 10^3$ bar. **1.32** 0,247. **1.33** (*a*) $P_{N_2} = 0{,}78$ atm; (*b*) $m_{N_2} = 75$ kg. **1.35** 3. **1.36** (*a*) $6x^2e^{-3x} - 6x^3e^{-3x}$; (*c*) $1/x$; (*d*) $1/(1-x)^2$; (*e*) $1/(x+1) - x/(x+1)^2 = 1/(x+1)^2$; (*f*) $2e^{-2x}/(1-e^{-2x})$; (*g*) 6 sen $3x$ cos $3x$. **1.40** (*a*) $ax \cos axy$; (*c*) $-(x^2/y^2)e^{x/y}$; (*d*) 0. **1.41** (*a*) nR/P. **1.44** (*b*) 0,00137 atm. **1.45** $2{,}44 \times 10^4$ cm^3/mol. **1.48** (*a*) 18,233 cm^3/mol; (*b*) 18,15 cm^3/mol. **1.51** $2{,}6 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $4{,}9 \times 10^{-5}$ atm^{-1}, 5,3 atm/K. **1.54** 23 atm. **1.56** (*a*) 2000 atm. **1.57** (*a*) 25. **1.59** (*a*) −190/3; (*b*) 0,693; (*c*) 1/2; (*d*) −0,2233. **1.60** (*a*) $-a^{-1} \cos ax + C$. **1.63** (*a*) $x^4/2 + 3e^{5x}/5 + C$. **1.65** (*a*) 1750,62; (*b*) −458.73; (*c*) 5.43×10^{-139}. **1.68** 717,8 K. **1.69** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V; (*g*) V; (*h*) V; (*i*) V; (*j*) F.

2.1 (*a*) V; (*b*) F. **2.2** (*a*) J; (*b*) J; (*c*) m^3; (*d*) N; (*e*) m/s; (*f*) kg. **2.3** (*a*) 1 kg m^2 s^{-2}; (*b*) 1 kg m^{-1} s^{-2}; (*c*) 10^{-3} m^3; (*d*) 1 kg m s^{-2}. **2.4** (*a*) 15,2 J; (*c*) 14,0 m/s. **2.5** 1,00 Pa. **2.6** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) F; (*g*) F. **2.8** −18,0 J. **2.9** (*a*) −304 J. **2.11** (*a*) 0,107 cal/g-°C. **2.12** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F. **2.20** 18,001 °C. **2.22** −200 J. **2.23** (*a*) V; (*b*) F. **2.26** No. **2.28** (*a*) V; (*b*) V. **2.31** (*a*) U; (*b*) H. **2.32** 15 °C. **2.33** (*a*) 246 J/m^3. **2.36** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) V. **2.37** (*a*) 13,7 kJ, −13,7 kJ, 0, 0. **2.38** (*a*) 300 K, 0,500 atm; (*b*) 189 K, 0,315 atm. **2.39** (*a*) 0, 98,9 J, 98,9 J, 138.5 J. **2.41** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F. **2.42** (*a*) Proceso; (*b*) propiedad; (*c*) proceso; (*d*) proceso. **2.43** (*a*) ∞; (*b*) $-\infty$; (*c*) ∞; (*d*) 0. **2.44** (*a*) $q > 0$, $w < 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$; (*b*) $q > 0$, $w > 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$; (*c*) $q = 0$, $w < 0$, $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$; (*d*) $\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$, $w < 0$, $q > 0$. **2.45** (*a*) $w = 0$, $q = 0$, $\Delta U = 0$. **2.47** (*a*) $q = 1447$ cal, $w = -397$ cal, $\Delta U = 1050$ cal, $\Delta H = 1447$ cal. **2.48** (*a*) 1436 cal, 0,039 cal, 1436 cal, 1436 cal; (*b*) 1801 cal, −0,019 cal, 1801 cal, 1801 cal; (*c*) 9717 cal, −741 cal, 8976 cal, 9717 cal. **2.49** (*a*) 6240 J, 10400 J. **2.52** (*a*) Cinético; (*b*) Cinético; (*c*) ambos; **2.58** (*a*) 0,003637 K^{-1}. **2.64** Aumenta. **2.65** (*a*) Intensivo, kg/m^3; (*b*) extensivo, J; (*c*) intensivo, J/mol. **2.69** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) F; (*g*) F; (*h*) V; (*i*) F; (*j*) F; (*k*) F; (*l*) V; (*m*) F; (*n*) F; (*o*) F; (*p*) V

3.1 (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F. **3.2** (*a*) 74,6%; (*b*) 746 J, 254 J. **3.3** 2830 K. **3.5** (*c*) 15 J. **3.8** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) F; (*h*) F; (*i*) F; (*j*) V; (*k*) V. **3.9** (*a*)

17,9 cal/K; (*b*) −2,24 cal/K. **3.10** 4,16 cal/K. **3.11** 38,30 cal/K. **3.13** (*a*) 6,66 J/K; (*b*) 14,1 J/K. **3.15** −2,73 cal/K. **3.17** (*a*) 32,0 °C; (*b*) −1,59 cal/K; (*c*) 1,87 cal/K; (*d*) 0,28 cal/K. **3.18** 8,14 J/K. **3.19** -2.03×10^{-5} cal/K. **3.21** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) V; (*h*) F. **3.22** (*a*) positivo; (*b*) positivo; (*c*) cero; (*d*) positivo. **3.25** (*a*) 373,2 °M; 199,99 °M. **3.28** (*b*) 7. **3.29** (*a*) q; (*b*) T. **3.32** (*a*) Reversible; (*b*) irreversible; (*c*) irreversible. **3.33** (*a*) 10 g; 10 g. **3.39** (*a*) 0; (*c*) 0,008 cal/K. **3.40** (*a*) J/K; (*e*) sin unidades (*f*) kg/mol. **3.41** (*c*), (*e*). **3.42** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) F.

4.1 (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) V. **4.2** (*a*) $\Delta G = 0$, $\Delta A = 0{,}330$ J. **4.3** (*a*) C_V. **4.6** (*a*) 2040 atm; (*b*) −0,0221 K/atm. **4.7** 72 J mol^{-1} K^{-1}. **4.8** (*a*) 40 cal mol^{-1} K^{-1}; (*b*) 0,8 cal mol^{-1} atm^{-1}; (*c*) 70 cal/cm^3; (*d*) 0,13 cal mol^{-1} K^{-2}; (*e*) −0,0012 cal mol^{-1} K^{-1} atm^{-1}. **4.18** (*a*) $-1{,}66 \times 10^{-6}$ cal mol^{-1} K^{-1} atm^{-1}; (*b*) 6,64 cal mol^{-1} K^{-1}. **4.25** (*a*) V; (*b*) V. **4.26** −3220 J, −3220 J. **4.27** (*a*) $\Delta A < 0$, $\Delta G = 0$; (*b*) $\Delta A > 0$; $\Delta G = 0$; (*d*) $\Delta A < 0$, $\Delta G < 0$. **4.29** (*a*) 0; (*b*) −28 cal. **4.30** −840 J, −840 J. **4.32** 302 J. **4.34** $T_{final} = 30{,}02$ °C. **4.36** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V; (*g*) F. **4.39** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F. **4.41** (*a*) Gas; (*b*) ninguno; (*c*) líquido; (*d*) sólido. **4.43** −5 para O_2. **4.45** −0,45 mol. **4.46** (*a*) no; (*b*) no; (*c*) no; (*d*) sí; (*e*) sí; (*f*) no. **4.48** (*a*) Todos son 0; (*b*) $\Delta U = 0$. **4.52** (*a*) J. **4.58** (*a*) C_p; (*b*) μ_i^{α} y μ_i^{β}. **4.59** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) F; (*h*) F; (*i*) V; (*j*) F; (*k*) V (*l*) F; (*m*) F; (*n*) F; (*o*) F.

5.1 (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F. **5.2** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V. **5.4** (*a*) −638 kJ/mol; (*b*) −1276 kJ/mol; (*c*) 319 kJ/mol. **5.5** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V. **5.9** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) F. **5.10** (*a*) −1124,06 kJ/mol; (*b*) −1036,04 kJ/mol; (*c*) −956,5 kJ/mol. **5.11** (*a*) −2801,6 kJ/mol, −2801,6 kJ/mol; (*b*) 24,755 °C. **5.12** 24,755 °C. **5.13** (*a*) 12,01 kJ/K; (*b*) −5186 kJ/mol, −5191 kJ/mol. **5.14** $\Delta U^{\circ}_{298} \approx -29{,}98$ kJ/mol, $\Delta H^{\circ}_{298} \approx -20{,}06$ kJ/mol. **5.15** (*a*) −3718,5 J/mol; (*b*) −3716,7 J/mol. **5.16** −248 kJ/mol, −239 kJ/mol. **5.17** −558 kJ/mol, −546 kJ/mol. **5.18** $-196\frac{1}{2}$ kcal/mol. **5.20** −85 kJ/mol. **5.21** (*b*) −4,6 J/mol. **5.22** (*a*) 0; (*b*) 288,2 J/mol. **5.23** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F. **5.24** (*a*) −1118,7 kJ/mol; (*b*) −1036,7 kJ/mol. **5.30** F. **5.34** (*a*) $20{,}11_5$ cal mol^{-1} K^{-1}; (*b*) $20{,}11_9$ cal mol^{-1} K^{-1}. **5.37** (*a*) 69,91 J mol^{-1} K^{-1}; (*b*) 81,59 J mol^{-1} K^{-1}. **5.38** (*a*) −390,73 J mol^{-1} K^{-1}; (*b*) −152,90 J mol^{-1} K^{-1}. **5.39** (*a*) −374,76 J mol^{-1} K^{-1}. **5.43** −197,35 kJ/mol. **5.44** (*b*) −1007,53 kJ/mol, −990,41 kJ/mol, −949,6 kJ/mol. **5.45** (*a*) −980,09 kJ/mol; (*b*) −979,39 kJ/mol. **5.46** (*a*) −61,16 kJ/mol; (*b*) −306,67 kJ/mol. **5.49** 179,29 kJ/mol. **5.52** (*a*) 42 kJ/mol. **5.54** 61,8 cal mol^{-1} K^{-1}. **5.58** (*a*) Pa; (*b*) J. **5.61** (*a*) No; (*b*) no; (*c*) sí; (*d*) no; (*e*) sí; (*f*) sí; (*g*) sí. **5.62** 2400 K. **5.66** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F.

6.1 −6,9 kJ. **6.2** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V. **6.3** (*a*) 3,42, −10,2 kJ/mol. **6.4** 0,0709, 13,2 kJ/mol. **6.5** 24,0, −8,55 kJ/mol. **6.9** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) V; (*h*) V. **6.11** (*a*) $\Delta H^{\circ} = 94_8$ kJ/mol, $\Delta G^{\circ} = -3{,}05$ kJ/mol, $\Delta S^{\circ} = 183$ J mol^{-1} K^{-1}. **6.21** (*a*) V; (*b*) F. **6.22** 22,2. **6.23** 1,50 mol CO_2, 0,50 mol CF_4, 0,0008 mol COF_2. **6.30** 0,633 mol, 2,633 mol, 2,367 mol. **6.31** $3{,}0 \times 10^{-7}$, 0,50; $x_{Cl_2} = 0{,}36^6$. **6.36** (*c*) 157 kJ/mol. **6.39** (*a*) No; (*b*) no; (*c*) no; (*d*) no; (*e*) no; (*f*) no; (*g*) sí; (*h*) no; (*i*) sí. **6.51** $\Delta S^{\circ} = 34{,}5$ cal mol^{-1} K^{-1}, $\Delta C_P^{\circ} = 0$. **6.54** (*a*) Sí; (*b*) no. **6.63** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) V; (*g*) V; (*h*) F; (*i*) F; (*j*) V; (*k*) V; (*l*) F; (*m*) F; (*n*) V.

7.1 (*a*) F; (*b*) F. **7.2** (*a*) 3; T, P, frac. molar sacarosa; (*b*) 4; (*c*) 3; (*d*) 2; (*e*) 1. **7.4** (*a*) 3; (*b*) 4. **7.5** (*a*) 4; (*b*) 3; (*c*) 2; (*e*) 1. **7.7** (*a*) 2. **7.10** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) V; (*h*) V; (*i*) V. **7.11** (*a*) Líquido; (*b*) gas. **7.12** (*a*) 1; (*c*) 0. **7.13** (*a*) 0,130 g líquido y 0,230 g vapor; (*b*) 0,360 g vapor. **7.14** (*a*) Gas; (*b*) sólido; (*c*) gas. **7.16** (*a*) Ar; (*b*) H_2O. **7.21** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) F. **7.22** 545 torr. **7.23** (*a*) 134 atm. **7.24** (*a*) −38,4 °C. **7.27** 42,7 kJ/mol. **7.28** (*a*) 1481 torr; (*b*) 85 °C. **7.29** (*c*) 350 °C. **7.34** (*a*) 15_4 torr, 200 K; (*b*) 7,9 kJ/mol. **7.37** $7\frac{1}{2}$ °C. **7.51** (*b*) 108 torr. **7.55** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) V; (*h*) F; (*i*) F.

8.1 (*a*) Pa m^6/mol^2 y m^3/mol. **8.3** (*a*) 19,5 atm; 23,5 atm; (*b*) 1272 cm^3, 1465 cm^3. **8.7** (*a*) 317 atm; (*b*) 804 atm; (*c*) 172 atm. **8.10** (*a*) $1{,}34 \times 10^6$ cm^6 atm mol^{-2}, 32,0 cm^3/mol; (*b*) −131 cm^3/mol a 100 K. **8.20** (*b*) 0,375, **8.21** 132 atm. **8.27** 13 cal/mol, 0,028 cal mol^{-1} K^{-1}. **8.35** 49 atm, 565 K, 260 cm^3/mol. **8.40** (*a*) Ne, Ne, Ne, Ne. **8.41** 166 cm^3/mol, valor experimental 176 cm^3/mol. **8.45** (*a*) F; (*b*) F.

9.1 (*a*) mol/m^3; (*b*) mol/kg; (*c*) sin unidades. **9.2** c_i; c_i. **9.3** (*a*) 0,116 mol; (*b*) 0,398 mol; (*c*) 0,598 mol. **9.4** (*a*) 0,9518 g/cm^3; (*b*) 13,37 mol/kg. **9.5** 0,474 mol/kg, 0,00846. **9.10** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) F; (*g*) F; (*h*) V; (*i*) V. **9.11** 1011,9 cm^3, **9.13** 40,19 cm^3/mol. **9.14** 36,9 cm^3/mol, 18,1 cm^3/mol. **9.23** 16,9_5 cm^3/mol, 57,3 cm^3/mol. **9.24** (*a*) 14$_{,0}$ cm^3/mol, 40,7 cm^3/mol; (*b*) 16,5 cm^3/mol, 40,2 cm^3/mol. **9.31** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) F. **9.32** No. **9.33** (*a*) V; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) V. **9.35** −3,98 kJ, 0, 13,6 J/K, 0. **9.36** (*a*) 40,4 torr, 10,2 torr; (*b*) 0,798, 0,202, **9.37** 0,211, 0,789. **9.38** 173 torr, 60,8 torr. **9.40** 0,8729 g/cm^3. **9.47** (*a*) 171,03 torr, 6,92 torr; (*b*) 0,9611$_1$ y 0,0388$_9$; (*c*) 692 torr; (*d*) 183,14 torr. **9.48** (*b*) 433,90 torr; (*c*) 903 torr. **9.52** (*a*) 6,8$_2$ × × 10^4 atm; (*b*) 164 mg. **9.60** 2,40 atm, 0,83. **9.69** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) V.

10.1 (*a*) V; (*b*) V; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) F. **10.2** (*a*) No; (*b*) Sí; (*c*) Sí; (*d*) Sí. **10.5** (*a*) V; (*b*) V. **10.6** (*a*) 1,11, 2,04; (*c*) −702 J; (*d*) −1,28 kJ. **10.8** (*b*) 0,843, 0,0337, 1,0036, 0,9635. **10.11** (*a*) 0,9823. **10.13** 1,327, 0,0349, 1,94. **10.25** (*a*) 1, 1, 1, −1; (*b*) 1, 2, 2, −1; (*e*) KCl. **10.28** (*a*) 1; (*b*) 1,587; (*c*) 1. **10.31** (*a*) 0,990; (*b*) 0,843. **10.32** (*b*) 2,85, 3,16. **10.35** 0,330 mol/kg. **10.39** 0,630. **10.47** (*a*) 0,214; (*b*) 0,553, 0,390. **10.50** (*a*) −79,885 kJ/mol, −55,84 kJ/mol, 80,66 J mol^{-1} K^{-1}. **10.56** (*a*) 16,8 kJ/mol; (*b*) −17,2 kJ/mol. **10.58** −131,23 kJ/mol, −167,16 kJ/mol, 56,3_6 J mol^{-1} K^{-1}. **10.62** (*a*) 0,997, 0,928; (*b*) f_i = 2,32 atm. **10.64** (*a*) 15,69 kJ; (*b*) 17,1 kJ. **10.67** (*a*) 0,9841, 0,9776, 0,9810, 0,9841. **10.74** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) V; (*d*) V; (*e*) F; (*f*) F.

11.1. (*a*) V; (*b*) V. **11.2** (*a*) F; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) F. **11.3** (*b*) **11.4** (*a*) 0,0064$_2$ mol/kg; (*b*) 0,0079 mol/kg; (*c*) 0,000169 mol/kg. **11.7** 1,27 × 10^{-7} mol/kg. **11.8** 1,34 × 10^{-7} mol/kg. **11.10.** 1,05 × 10^{-7} mol/kg. **11.11** 4,28 × 10^{-4} mol/kg. **11.13** 2,2 × 10^{-9} mol/kg. **11.16** $\gamma_{\pm}^{\dagger}$ = 0,198. **11.23** 1, 1,01, 1,11, 2,98. **11.24** 0,00805 mol/kg. **11.27** (*a*) 8,7; (*b*) 0,61, **11.28** 2,51 × 10^{-5} mol^2/kg^2. **11.29** 1,4 × 10^{-23}. **11.30** 2,72 mol Fe_3O_4. **11.31** (*a*) 0,039 mol $CaCO_3$; (*b*) 0 mol $CaCO_3$. **11.37** (*b*) 4,5 bar. **11.38** 79,9_0 kJ/mol, −75,3 mol^{-1} K^{-1}, 57,4_5 kJ/mol. **11.44** −3,47 kJ/mol. **11.47** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) F; (*f*) F; (*g*) F.

12.1 (*a*) V; (*b*) V. **12.2** (*a*) V; (*b*) F. **12.3** 1073,4 torr. **12.4** (*a*) V; (*b*) F; (*c*) F; (*d*) V; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) V. **12.5** 2,51 °C. **12.6** 339. **12.9** (*a*) 180; (*b*) 10,8 kcal/mol. **12.12** 6,89 kcal/mol. **12.15** 0,027 mol naft, 0,014 mol antr. **12.17** F. **12.18** (*a*) 6,78 atm; (*b*) 0,99431, 0,99969. **12.19** 56.000, **12.20** 736 cm. **12.21** 55.500. **12.24** 29,0. **12.26** (*b*) 1,95 atm. **12.36** (*a*) $x_{B,v}$ = 0,75; (*b*) $x_{B,l}$ = 0,04. **12.38** 0,5 g nic. y 5,7 g agua; 9,5 g nic. y 4,3 g de agua. **12.52** (*a*) 0,306; (*b*) 0,306; (*c*) 0,036. **12.68** Sí. **12.69** (*a*) 2; (*b*) 1; (*c*) 0. **12.70** 1,20. **12.73** (*a*) 100,15 °C; (*b*) 23,61 torr. **12.75** (*a*) F; (*b*) V; (*c*) F; (*d*) F; (*e*) V; (*f*) V; (*g*) F; (*h*) V; (*i*) V.

13.1 (*a*) V; (*b*) V. **13.2** N/m. **13.3** (*a*) 4,8 cm^2; (*b*) 1,0 × 10^6 cm^2. **13.4** 220 ergs. **13.5** 20,2 mN/m. **13.6** 6,0%. **13.7** 4,9 × 10^{-6} atm. **13.8** (*a*) F; (*b*) V. **13.9** 762,7 torr. **13.10** 22,6 din/cm. **13.11** 3,22 cm. **13.12** 18,0 cm. **13.14** 53,0 din/cm. **13.16** 4,8 × 10^{-10} mol/cm^2. **13.18** −3,0 × 10^{-10} mol/cm^2. **13.22** 25 Å. **13.23** (*a*) 24 Å; (*c*) 2,4 × 10^{-10} mol/cm^2. **13.24** (*a*) 179 cm^2/g, 0,36 atm^{-1}. **13.30** (*a*) −210 kJ/mol. **13.35** (*b*) 17,726 torr.

ÍNDICE

Aceleración, 43
Aceleración gravitatoria (g), 13, 43
Ácido, 392
  grado de disociación de un, 397
  ionización de un, 394-395, 396-397
Acoplamiento bioquímico, 409
Actividad(es), 342-346, 347-355, 389
  coeficiente de, en la escala de molalidades, 356
  de una disolución no ideal, 343
  de un electrólito, 363
  escala
    de concentración, 357
    de molalidad, 357
  de grupos, 201-202
  de un líquido o sólido puro, 398
  de una mezcla de gases no ideales, 343
  resumen de, 406
Adiabática/o, 98
  bomba calorimétrica, 174-175
  pared, 4
  proceso, 71-72, 73, 76
    en un gas ideal, 71-72, 76
  temperatura de una llama, 208
ADP, 408-410, 428
Adsorbato, 483
Adsorbente, 483
Adsorción, 480, 486
  disociativa, 485, 487
  entalpía de, 484, 487
  física, 483-485
  de gases en sólidos, 483-489
  isoterma de, 485-489
  molecular, 485
  no disociativa, 485
  relativa, 479, 482
Aerogel, 492
Aerosol, 371, 489
Agente
  activo-superficial, 481
  emulsionante, 492
Agua
  capacidad calorífica de, 82
  constante de descenso del punto de congelación, 419
  diagrama de fase del, 252-254, 267
  dilatación de, 8, 28
  ionización de, 393, 404
  isotermas de, 28, 282, 292
  punto de ebullición normal, 15
  supercrítica, 285
Agujero negro, 122
Aire, composición del, frente a *T*, 219
Alrededores, 3
Análisis térmico, 450
Angstrom (unidad), 81
Ángulo de contacto, 473
Antiderivada, 31
Arrowsmith, 3, 20
Ascenso capilar, 474
Asociación iónica, 371-374
Atmósfera (unidad), 13
ATP, 408-409, 428
Avogadro
  constante de, 11
  hipótesis de, 17
  número de, 10
Azeótropo, 437
Azufre, diagrama de fases, 265

Balanza superficial, 482
Baño térmico, 93
Bar, 13, 196
Boltzmann
  constante de, 118
  Ludwig, 118
Bomba calorimétrica, 174-175
  adiabática, 174-175

Cálculo
  y desarrollo en serie de Taylor, 295-297
  diferencial, 20-25
  de equilibrio
    desplazamiento en el equilibrio de reacción, 234-238
    de disoluciones con reacciones iónicas, 392-398
    y entropía, 112-113, 130-132, 135

líquido-líquido, 439-442, 458
líquido-vapor, 258-260, 429-438
material, 5, 128-129, 133-134, 153-154
mecánico, 5
de reacciones
de gases ideales, 224-230
simultáneas, 230-234
de un sistema
aislado, 112, 130, 131
de tres componentes, 457-459
sólido-líquido, 260-262, 442-452
sólido-vapor, 258-260
térmico, 68
integral, 31-34
de propiedades termodinámicas, 198-202
Calor, 53-54, 56, 57, 59, 60
de adsorción, 484, 488
isostérico, 488
de atomización, 200
cálculo de, 69-70, 74-76
(capacidad) específica, 53, 63
de combustión, 174
conversión a trabajo del, 94-97
de disolución, 317-319
diferencial, 318-319
de formación, 171-172, 177, 179
de fusión, 254-255
integral de disolución, 317-318
latente, 254
de reacción, 169-171, 173-179, 181-184
de vaporización, 255, 259, 262-265
Caloría, 53-54
termoquímica, 59, 195-196
Calorimetría, 174-176
Cambio
de estado, 73
de fase
continuo, 270
discontinuo, 269
de entalpía de, 74, 254-256
de entropía de, 103, 107, 189
lambda, 270, 271
de orden superior, 269-271
de primer orden, 269-271
de segundo orden, 270
trabajo de, 74
Camino de un proceso, 51, 73
Campo, 46
Cantidad de sustancia, 11
de química, 11
Cantidades
de mezcla, 312-314, 347, 351
para disoluciones ideales, 319-322, 323
para gases ideales, 107-109, 117
medida de, 314
molares parecidas, 304-312
de una disolución
ideal, 326-327
idealmente diluida, 333-334
poco ideal, 356
medida de, 307-309, 314-319
relación entre, 310-311
Capa interfacial, 468
Capacidad calorífica, 54, 61-64, 82, 137
cambio de, para una reacción, 181-184
diferencia de capacidad calorífica a baja temperatura, 142, 143, 190
para un estado crítico, 291-292
de un gas
ideal, 67, 82
monoatómico ideal, 82
poliatómico ideal, 82
isobárica, 62
isócora, 62
medida de, 62
molar, 62-63
a presión constante, 54, 61-64, 137, 145
signo de, 63
de sólidos, 190
de una transición de fase, 269
variación con la temperatura de, 181-184
a volumen constante, 62, 137, 145
Carnot,
ciclo de, 98-100, 102
principio de, 95-97
Carnot Sadi, 92-93
Celda de membranas, 427, 428
Célula de yunque de diamante, 267-268
Cerámica, 429
Cero absoluto inaccesibilidad de, 202-203
Ciencia de materiales, 429
Cinética, 1
Clausius, Rudolph, 93, 102
Cloruro amónico, orden-desorden, transición en, 270
Cociente
de capacidad calorífica, 72
de reacción, 225-226, 234-235, 407-408
Coeficiente
de actividad, 343-344
y cálculos de equilibrio iónicos, 394-395
convenio I, 344, 348-350
convenio II, 345-346
de una disolución de electrólito, 360-371
escala
de concentración molar, 357
de concentraciones, 357
de molalidad, 356, 361
estimación de, 356, 358
de iones en disolución, 361-362
iónico medio, 362
medida de, 347-355, 363-365
de solutos no volátiles, 344-346, 354-355
en una disolución simple, 357
de dilatación cúbica, 28-30
estequiométrico, 159
de fugacidad, 379-380
osmótico práctico, 364-365
de partición, 441-442
de reparto octanol/agua, 442
del virial, 280-281
Coloide(s), 489-493
liófilos 490-491
liófobos, 491
Componente independiente, 249, 250-251
Composición, 5
Compresibilidad, 28-29, 139
Compresibilidad isotérmica, 28-29, 139
Compuestos, 429
Concentración, 217, 302
másica, 303
micelar crítica, 490
molar, 217, 302
superficial de exceso, 479
Condensación, 282-285
Condición de neutralidad eléctrica, 249
Conservación de la energía, 46, 54-60
Constante(s)
críticas, 254, 283
tabla de, 284
de equilibrio
actividad, 390
de concentración, 216-217, 392
escala de concentración, 217, 392
molar, 217, 391
de molaridad, 390-392
de fracción molar, 217, 390
para disoluciones, 391
para reacciones en fase gaseosa, 217
en función de la presión, 215
que involucran sólidos puros y líquidos, 398-401
de ionización
de un ácido, 394

del agua, 392, 405
normal, 214, 390
en presiones normales, 214
y productos de solubilidad, 400-401
de una reacción
de gases-ideales, 224-230
con gases no ideales, 401-402
variación
con la presión de la, 392
con la temperatura de la, 219-223, 403-406
físicas. *Véase tabla al final del libro*
de los gases, 18, 118, 321
de la ley de Henry, 331, 351-352
tabla de. *Véase al final del libro*
Convenio I, 344-345
Convenio II, 345-346
Coordenadas triangulares, 457-459
Cosmología, 121-123, 266

Dalton
ley de, 18-19
unidad, 10
Debye
Peter, 365-366
ley de T^3 de, 190
Decímetro cúbico, 13
Densidad, 6
de un gas, 18, 19-20
Derivada, 21-23
parcial, 23-25
Desarrollo en serie de Taylor, 295-297
Descenso capilar, 474
Descenso del punto de congelación molar, constante de, 419
Desnaturalización de proteínas, 405
Desorden, 118
Desplazamientos del equilibrio químico, 234-238
Desviación normal (estándar), 119, 126
Determinación del peso molecular
de gases, 18
a partir de la espectroscopia de masas, 422
a partir de la presión osmótica, 426-427
a partir del descenso en el punto de congelación, 419-420
de polímeros, 422, 426-427
a partir de espectrometría de masas, 422
a partir de presiones osmóticas, 426-427
Diagrama de fase
del agua, 251-254, 267
del azufre, 265
cálculo por ordenador de, 455-457
del CO_2, 254
de dos componentes, 428-429
estructura de, 452-453
líquido-líquido, 439-442
líquido-sólido, 442-452
líquido-vapor, 429-438
de tres componentes, 457-459
de un componente, 251-254
Diamantes, 268-269
Diámetro iónico, 366, 368
Diferencia de capacidad calorífica de un gas ideal, 68, 144-145, 190
Diferencial, 22
exacta, 78
inexacta, 78
total, 24
Difusión en sólidos, 447
Dilatación térmica, 28-29
Dina, 44
Dióxido de carbono
diagrama de fases de, 254
supercrítico, 285
Disolución(ones), 302-334
de electrólitos, 360-363
coeficientes de actividad de, 362, 363-365
convenios para las propiedades de los iones de las, 377
energía de Gibbs de, 363
equilibrio químico de las, 392-398
medida de los coeficientes de actividad de las, 363-365
potenciales químicos de los, 360-363
presión de vapor de, 363
propiedades termodinámicas de los componentes de las, 376-378
punto de congelación de, 421
energía de Gibbs, 309
ideal(es), 319-322
definición de, 319, 322
equilibrio líquido-vapor de, 324-326
estados normales para los componentes de, 322
potenciales químicos de, 322-324
presión de vapor de, 324-326
propiedades molares parciales, 326
variación de energía de Gibbs de formación de, 319
variación de energía interna de formación de, 320
variación de la entalpía de formación de, 320, 323
variación de entropía de formación de, 320, 323
variación de volumen de formación, 320, 323
idealmente diluidas, 327-328
cantidades de mezcla de, 335
cantidades molares parciales, 333-334
definición de, 327, 328
descenso del punto de congelación, 419, 420-422
equilibrio de reacción de, 334
estados normales de los componentes de, 328-329
potenciales químicos de, 328, 329
presión osmótica de, 422-428
presión de vapor de, 330-332
medida de las cantidades molares parciales, 307-309, 314-319
no ideal(es), 307-309, 314-319, 342-382
actividades de las, 343
equilibrio químico de las, 389-406
estados normales de los componentes en las, 344-346
potenciales químicos en las, 343
presión de vapor de las, 347-355, 436-438
punto de congelación de, 416-422
de polímeros, 490
reguladora, 395-396
simple, 357-359, 455-457
sólida, 445
intersticial, 445
sustitucional, 445
tensión superficial, 480
volumen de, 306-307
Disolvente, 303
Distribución
estándar, 119
gaussiana, 119

Ebullición
burbujeo durante la, 226
elevación del punto de, 422
normal, 252
punto de, 252
Ecuación
de Clausius-Clapeyron, 257, 258
Clapeyron, 256-265
de Davies, 369-370, 374, 394

de estado, 26-30
cúbica, 287
de un gas real, 27, 279-282
de líquidos y sólidos, 27
de una mezcla de gases, 282-282
y presión de vapor, 288-291
de Gibbs, 138-139, 150-153, 251
de Gibbs-Duhem, 353-354, 365, 479
de Gibbs-Helmholtz, 164
libre de Gibbs, 134-136
Meissner, 370, 374
de Peng-Robinson, 287, 291, 299
Pitzer, 370-371, 374
de reacciones bioquímicas, 409
de Redlich-Kister, 358
de Redlich-Kwong, 279, 287, 289-291
de Soave-Redlich-Kwong 291, 298-299
del virial, 280-281
Efecto salino, 400
Eficiencia de una máquina térmica, 94-100
Einstein, Albert, 202
Electrólito, 359. *Véase también* Disolución(ones) de electrólitos
Emulsión, 489, 492
Energía
cinética, 45-46
conservación de, 46, 54-57
degradación de, 123
electrónica, 80
de equilibrio, 80
de enlace, 199-201
intermolecular, 80, 81
de Gibbs, 134-135
y avance de la reacción, 161
convencional, 195
de una disolución, 309
equilibrio de fase, 256
de exceso, 346-347
de formación, 194, 196, 374-378
de mezcla, 312-314
molar parcial, 309. *Véase también* Potencial(es) químico(s)
de una reacción, 194-195, 390, 406-408
variación con la temperatura de, 142, 143
de Helmholtz, 133-136
interna, 54-60
de un gas monoatómico, 82
molar, 56
parcial, 309
naturaleza molecular de, 79-82
superficial de exceso, 476
variación
con la temperatura de la, 141, 142
el volumen de la, 64, 141, 142, 145-146
ley de distribución de Bolztmann, 80, 118
libre. *Véanse* Energía de Gibbs; Energía de Helmholtz
mecánica, 46-47
potencial, 46-47
gravitatoria, 46-47
punto cero de, 79
rotacional, 79
total, 55, 56
traslacional, 79
vibracional, 79, 81
Enlace
aditividad de, 198-199
de cambio de fase, 74, 255-256
de combustión, 174
convencional, 181
energía de, 199-201
Entalpía(s), 60-61
específica, 63
de formación, 171-172, 177, 179
de un gas
ideal, 67-68
no ideal, 181, 295
de hidrógeno, 255, 351
de mezcla, 313, 314, 316, 323
molar parcial de una disolución, 309, 316-317
ideal, 326
idealmente diluida, 333-334
de reacción, 169-171
variación
con la presión de, 142
con la temperatura, 142
Entropía(s), 92, 100-113, 114-123
absoluta, 192
cálculo de, 198, 200
a partir de datos de capacidad calorífica, 189-192
convencional, 187-194
y cosmología, 121-123
y desorden, 118
y distribución de energía, 119
y equilibrio, 112, 130-132, 135
específica, 150
interpretación de, 115-119
de una mezcla, 107-109, 188, 313, 321
de gases ideales, 109
molar parcial de una disolución, 309
ideal, 326
idealmente diluida, 333-334
y probabilidad, 115-119
de una reacción, 187
y tiempo, 121-123
del universo, 109, 111, 122-123
unidades de, 102
variación con el volumen, 140
variación con la presión de, 140, 142, 148
variación con la temperatura, 137
y vida, 162-163
Enunciado
de Clausius de la segunda ley, 94
de Planck-Kelvin de la segunda Ley, 93
de la tercera ley de Nernst-Simon, 188
Equilibrio(s), 5
de fase, 128, 155-158, 245, 256, 428
de un componente, 251-256
de dos componentes, 428-429
multicomponente, 415-459
sólido-sólido, 265-269
de tres componentes, 457-459
iónicos, procedimiento sistemático de, 392-398
líquido-líquido, 439-442, 455-457, 458
material, 5, 128, 133-134, 153-154. *Véase también* Equilibrio(s) de fases
mecánico, 5
químico, 128, 158-162. *Véase también* Equilibrio(s) de reacción
de reacción, 128, 158-162, 209-210
a altas temperaturas, 219, 222
a baja temperatura, 218-219
desplazamientos de, 234-238
discusión cualitativa de, 218-219
en disoluciones
electrolíticas, 392-398
de no electrólitos, 390-392
idealmente diluidas, 334
no ideales, 398-401
para gases ideales, 209, 212-219
en una mezcla de gases no ideales, 401-402
en sistemas no ideales, 389-406
simultáneos, 230-234
sólido-líquido, 260-262, 416-422, 442-452
de dos componentes, 442-452
formación de compuestos en, 449-450
inmiscibilidad en fase sólida, 442-445
miscibilidad
en fase sólida, 445-446

parcial en fase sólida, 446-449
térmico, 5, 7
Ergio, 45
Escala de temperatura
absoluta, 15-16, 114
Celsius, 16
centígrada, 9
termodinámica, 113-114
internacional, 16
Escalar, 43
Especie quimiadsorbida, 484
Espectroscopia de masas, 422
Espín(es) nucleares
tabla de. *Véase al final del libro*
Espuma, 489
Estado(s)
cambio de, 73
crítico, 291-292
estacionario, 5
intensivo, 246
local, 130
metastable, 266
normal(es)
de los componentes de una disolución
ideal, 322
idealmente diluida, 328-330, 334
no ideal, 344-346
convenio I, 344-345
convenio II, 345-346
en la escala de molalidades, 356
de un gas
ideal en una mezcla, 211
puro, 168-169
de un líquido o sólido puro, 168-169
de una mezcla de gases no ideales, 378
presión de, 168-169, 196, 230, 252, 329, 331
resumen de, 406
de un sólido electrólito, 362
de referencia, 171, 196
termodinámico, 6-7
local, 130
Excel. *Véase* Hojas de cálculo
Extensión de la reacción, 159, 161, 224, 225

Factor
acéntrico, 299
de bioconcentración, 442
compresibilidad, 278-279, 286
de compresión, 278-279, 286
Fase, 6, 245
condensada, 171
continua, 489
dispersa, 489
Fisisorción, 483-484
Flecha del tiempo, 121-123
Fluctuaciones, 119-121
Fluido, 171, 284
isotónico, 428
supercrítico, 284-285
Forma de referencia, 171, 196
Formación de un compuesto en el equilibrio sólido-líquido, 449-450
Fórmula cuadrática, 227
Fracción molar, 11, 302
total, 429
Franklin, Benjamín, 481
Fuente de calor, 93
Fuerza conservativa, 46
iónica, 367, 369
Fuerzas intermoleculares, 80-81, 146-147
Fugacidad, 378-382
Función(ones), 20
continua, 22
de desviación, 180, 189-190, 295
discontinua, 22
de estado (en termodinámica), 6-7
e integrales de línea, 77-79
para sistemas en no equilibrio, 130
variación con, 141-144
de exceso, 346-347, 351
exponencial, 34, 297
de Gibbs, 133-136
de Helmholtz. *Véase* Energía de Helmholtz
trabajo, 133-136
Fusión
calor de, 254-255
congruente, 450
entropía de, 189
incongruente, 450

Gases
ideales, 11-20, 67-73, 145
α y κ de los, 29
cálculos de equilibrio de, 224-230
cambio de entropía para un proceso con, 104-105
capacidad calorífica de, 67-68
conducta *P-V-T* de los, 11-20
constante de equilibrio de, 214-216, 219-223
definición de, 18, 19
densidad de, 18, 19-20
energía interna de, 67-68 81-82
entalpía de, 67-68
entropía de mezcla de, 107-109, 188, 321
equilibrio de reacción de, 209-210
estado normal de los, 211-212
y gas perfecto, 67-68
mezcla de, 19, 109, 211-212, 327
peso molecular de, 18
potencial químico de, 211-212
presión interna de, 145
y la primera ley, 67-73, 76
proceso reversible
adiabático de, 71-72
isotérmico de los, 70-71, 76
propiedades termodinámicas de los, 67-73, 75-76
no ideales
ecuación de estado de, 26-27, 279-282
entalpía de, 179-180, 295
entropía de, 189-190, 295
equilibrio de reacción de, 401-402
mezclas de, 281-282, 378-380
potencial químico de los, 378
propiedades termodinámicas, 179-180, 189-190, 294-295
perfecto, 67-73, 82
real. *Véase* Gases no ideales.
Gel, 492-493
Gibbs, Josiah Villard, 128-129, 247, 475
Grado(s)
de disociación, 397
de libertad, en equilibrio de fases, 246-250, 433, 439
superíndice, 168-169, 322
Grafito, 268-269
Grupo
hidrofóbico, 483
hidrofólico, 483

Helio líquido, 256, 270
Helmholtz, Hermann, 56
Hidratación, 359, 368
Hidrógeno metálico, 268
Hielo, formas de, 267
Hojas de cálculo
y ajuste
de mínimos cuadrados, 262-265
de polinomios 184-187, 205-206
y cálculos de equilibrio, 231-234
líquido-vapor, 288-291

y diagramas de fase líquido-líquido, 455-457
y equilibrios simultáneos, 230-234
fiabilidad, 186-187
fórmulas en, 186
referencias
absolutas en la, 186
relativas en, 186
resolución, 228-229, 232-234, 264, 291, 456
de ecuaciones, 228-229

Inaccesibilidad del cero absoluto, 202-203
Integración numérica, 206
Integral(es)
definida, 31-34
indefinida, 31-34
de línea, 50-52, 77-79
tablas de, 31
Integrando, 31
Interfase, 467-471
curva, 471-473
diferencia de presión a través de, 472
Intersección, 21
Ion(es)
coeficiente de actividad de los, en disolución, 360-361
hidrógeno acuoso, propiedades termodinámicas del, 376-377
propiedades termodinámicas de, en disolución, 377-378
Ionización
de ácidos débiles, 394-395, 396-397
del agua, 392-393, 404-405
complejos, 372, 400
Isobara, 28
Isócora, 28
Isoentrópica, 110
Isopleta, 432
Isoterma(s), 28
de adsorción, 485-489
de Gibbs, 479-480
de Langmuir, 486, 487
del agua, 28, 282, 292
BET, 488
Brunauer-Emmett-Teller, 488
Freundlich, 487-488
Isótopos, tabla de las propiedades de. *Véase al final del libro*
ITS-90, 16
IUPAC, 196

Joule
coeficiente de, 65
experimento de, 64-67
James, 56, 64-67
Joule-Thomson
coeficiente, 66-67, 143, 281
experimento, 64-67
julio, unidad, 45

Kelvin
Lord, 65, 93, 113
unidad, 15

Lagunas de miscibilidad, 440, 447-448, 452
gas-gas, 440
zonas de transición de fase, 447
Latón β, 271
Lewis, Gilbert N., 346
Lewis Sinclair, 2-3
Ley
de Boyle, 12-13
cero de la termodinámica, 7, 9
de la combinación de volúmenes de Guy-Lussac, 17
de Charles, 14, 16, 17
de los estados correspondientes, 292-294
de Henry, 331-333
de Hess, 177-179
de Kirchhoff, 182
de Raoult, 324-326, 331, 348, 430
desviaciones de, 331-332, 348-349, 351
Límite, 20
Línea de conjunción, 432-433, 438
Líquido(s)
compresibilidad de, 29
diferencia de la capacidad calorífica de un, 145
dilatación térmica de, 30
ecuación de estado de, 27
efecto de la T y P en las propiedades termodinámicas de, 143
potenciales intermoleculares de un, 146-147
presión interna, 145-147
propiedades termodinámicas de, 143, 145-147
sobrecalentado, 266
superenfriado, 266, 420
tensión superficial, 469-470
y vapor saturado, 282-283
Litro, 13
Logaritmo(s), 34-35
común, 34
natural, 34
serie de Taylor, 297
Lomonosov, Mikhail, 2

Macroscópico, punto de vista, 1
Magnitudes de exceso superficial, 476
Manómetro, 14
de McLeod, 14
Máquina (motor) térmica, 94-100
Masa
atómica, 10
relativa, 9-10
molar, 10
molecular relativa, 10. *Véase también* Peso molecular
reducida, 292-293
Mayer, Julius, 55-56
Mecánica
clásica, 42-48
estadística, 2
Medio de dispersión, 489
Membrana
de la célula, 427, 428
semipermeable, 107, 428
Método
de Benson-Buss, 199, 201, 202
de mínimos cuadrados, 243, 262-265
de la ordenada en el origen, 315
de la pendiente, 307-308
Mezcla eutéctica, 444
Micela, 490
Microcapa superficial, 481
Microscópico, punto de vista, 1
Miscibilidad parcial, 439
entre gases, 440
entre líquidos, 439-442
Mol, 10
Molalidad estequiométrica, 303, 362
Molaridad, 303
Molécula
anfifílica, 483
anfipática, 483
Monocapa, 481-483
Monóxido de carbono, quimisorción, 485
Movimiento browniano, 120
Muerte térmica del universo, 123

Newton
Isaac, 43
unidad, 44
Notación producto, 214
Nubes, 266, 267

Ordenada en el origen, 21
Ósmosis inversa, 427-428
Ostwald, Wilhelm, 2

Parada
en la curva de enfriamiento, 451
eutéctica, 450, 451
Parámetro, 33
Pared
clases de, 4-5
permeable, 4
rígida, 4
Pares de iones, 371-374, 400
Pascal (unidad), 13
Películas superficiales sobre líquidos, 266
Pendiente, 20-21, 221-222
Peso(s), 43
atómicos, 9-10. *Véase también tabla al final del libro*
molecular, 8
promedio, en número, 427
Pirómetro óptico, 9
p*K*, 397-398
Polielectrólito, 359
Polvo estelar, 493
Porcentaje en peso, 203
Potencia, 45
Potencial(es) químico(s), 152-153
cambio con la concentración, 157, 417
dependencia de *T* y *P*, 311, 423
de disolución(ones)
diluida ideal, 327, 328
de electrólitos, 360-363
ideal, 322, 323
no ideal, 343
de un electrólito, 360
y equilibrio de fases, 155-158
de un gas puro ideal, 210-211
de una mezcla de gases
ideales, 211-212
no ideales, 378
resumen de, 406
de una sustancia pura, 155
Presión, 5-6
alta, 267, 268
y constante de equilibrio, 404
crítica, 254, 283
diferencia a través de una interfase curva, 471-472
efecto de la tensión superficial sobre la, 470-471
estado estándar, 179, 195-196
interna, 64, 142, 145
medida, 14
negativa, 288
normal, 168-169, 195-196, 230, 252, 329, 330
osmótica, 422-428
definición de, 423
de una disolución
idealmente diluida, 423
no idealmente diluida, 424
parcial, 19, 225-226, 379
reducida, 292-293
superficial, 482
unidades de, 13-14
de vapor, 250, 253-254
de una disolución
de electrólitos, 364
ideal, 324-326
idealmente diluida, 347-355
efecto de la presión en, 259-260
de una gota pequeña, 473
de un sólido, 259
variación con la temperatura de, 259-260
Primera ley de la termodinámica, 54-60, 68-69
Principio de Le Châtelier, 237-238
Probabilidad de sucesos independientes, 116
Proceso, 60
adiabático, 71, 73, 76
cíclico, 57, 73, 103
irreversible, 51, 52-53, 103, 104, 110-112
isobárico, 62, 73, 74-75
isócoro, 62, 73, 75
isotérmico, 28, 73
en un gas ideal, 70-71
reversibles, 50, 73, 104, 109-110
Producto de solubilidad, 399, 400
Programas de cálculo
para calcular diagramas de fase, 457
para cálculos de equilibrios químicos, 402-403
para estimar propiedades termodinámicas, 202
Propiedad(es)
coligativas, 415
extensiva, 6
intensiva, 6
termodinámicas, 6-7
del estado estándar
de componentes en disolución, 374-378
de gases reales, 179-180, 189-190, 294
de iones en una disolución, 376-378
de un gas ideal, 67-73, 75, 211-212
de un sistema fuera de equilibrio, 129-130
de una mezcla de gases ideales, 211-212, 337
estimación de, 198-202
tablas de, 195-198
Proteínas
anticoagulantes, 420
determinación de la masa molecular, 422
Punto
de congelación, 253
descenso de, 416-422, 443, 444, 453-455
de una disolución, 416-422
de electrólitos, 421
efecto de la presión en el, 261
elevación de, 446
crítico, 254, 283, 285
y ecuación de estado, 286-287
isotérmico, 459
ebullición normal, 252-253
eutéctico, 443
de fusión, 253
efecto de la presión en, 253, 261
normal, 253
de hielo, 8, 16, 253
mínimo, 23
peritéctico, 450
Pockels, 482
triple, 15, 253, 265
de vapor, 8, 16

Química
cuántica, 1-2
física, 1-3
de superficies, 467-493
Quimisorción, 483-485

Reacción(es)
acopladas, 408-410
endotérmica, 178
exotérmica, 178
independiente, 234
Región de la interfase, 468
presión en, 470-471
Regla
del área equivalente de Maxwell, 289
de la cadena, 23
de las fases, 247-253. *Véase también* Grados de libertad
de Lewis-Randall, 381, 402
de mezcla, 282
de la palanca 434, 459
de Simpson, 206
trapezoidal, 206
de Trouton, 255
de Trouton-Hildebrand-Everett, 255-256

Relación(ones)
de Maxwell, 140-141
recíproca de Euler, 140
Resolución
de hoja de cálculo, 228-229, 232-234, 265, 291, 456
de problemas, 83-85
Rotación, 79
Rumford, Conde, 55

Sedimentación, 491
Segunda ley de la termodinámica, 92-94
y vida, 162-163
Segunda ley de Newton, 43
Segundo coeficiente del virial, 280-281
Sistema, 3
abierto, 3-4, 54
aislado, 3-4, 111, 112
variación de entropía en un, 111-112
binario, 429
cerrado, 3-4
eutéctico simple, 445
fuera de equilibrio, propiedades termodinámicas del, 129-130
heterogéneo, 6
homogéneo, 6
internacional de unidades (SI), 11, 44
ternario, 457
Sol, 489
Sólido(s)
α y κ, 29
disoluciones de, 445
presión de vapor de, 253
propiedades termodinámicas de los, 143
Solubilidad
de gases en líquidos, 332-333
de sólidos en líquidos, 453-455
Solución simple, 357-358, 455-457
Soluto, 303
Solvatación, 359
Sublimación, 255
Sugerencias para el estudio, 35-36
Sumatorios, 30
Superconductividad, 270
Superficie(s)
divisoria de Gibbs, 475-481
termodinámica de, 475-481
Superíndice
asterisco, 304
infinito, 334, 335
Surfactante, 481
Suspensión coloidal, 489

Tabla(s)
de datos termodinámicos, 195-198
de Landolt-Börnstein, 30
de masas atómicas. *Véase tabla al final del libro*
NIST-JANAF, 198
Temperatura, 7-9
adiabática de una llama, 208
baja obtención de, 202-203
Celsius, 16
crítica, 254, 283
de disolución crítica, 440
y escala
de gas ideal, 14-17
termodinámica, 113-114
eutéctica, 444, 455
ITS-90, 16
medida de, 7-8, 15
peritéctica, 448
reducida, 292
Tensión
interfacial, 469-470. *Véase también* Tensión superficial
superficial, 469-471
de disoluciones, 480-481
de líquidos, 469-470
medida de, 472-474
variación con la temperatura de, 470
Teorema del trabajo-energía, 45-46
Teoría
del big bang, 122, 246
de Bjerrum de asociación iónica, 371
del calórico, 55-56
de Debye-Hückel, 365-371
y asociación iónica, 374
de McMillan-Mayer, 424, 426
de la relatividad, 43, 59-60
Tercera ley de la termodinámica, 187-188, 202
Termístor, 9
Termodinámica, 1, 3-7
de equilibrio, 3
irreversible, 3
y ley cero de la, 7, 9
y organismos vivos, 162-163, 409
primera ley de, 54-60, 67-70
y segunda ley de la, 92-94, 112, 119, 120, 122
de superficies, 475-481
y tercera ley de, 187-188, 202
Termómetro, 8
de resistencia, 9
Termopar, 9
Thomson, William, 65, 93
Tierra, presión en la, 267
Torr, 13

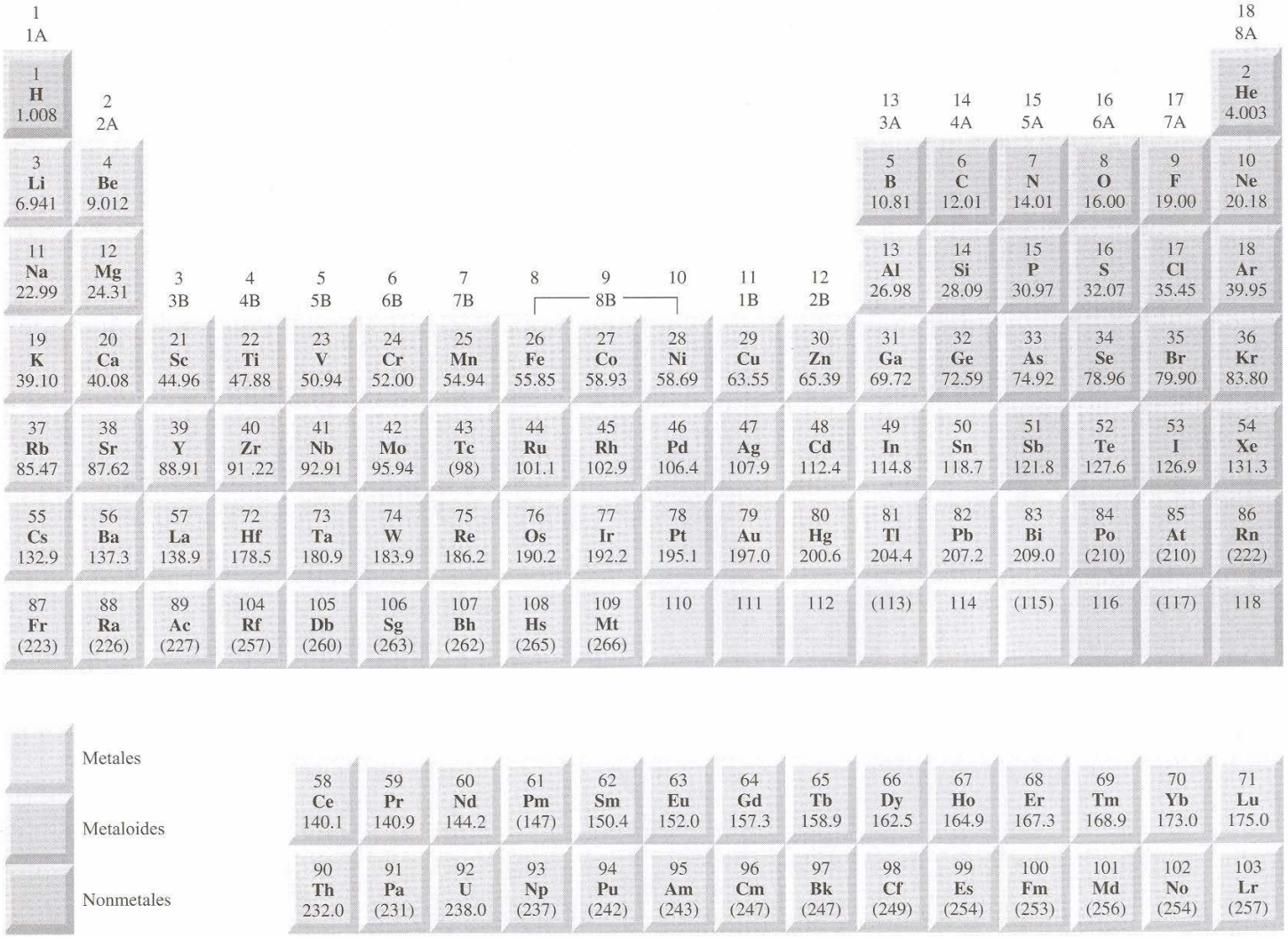
Trabajo, 44-45, 48
cálculo de, 69-70
irreversible, 52-53
no de P-V, 136
de P-V, 48-53
superficie, 470
Transición(ones)
lambda, 270
orden-desorden, 270-271
de fase
de orden superior, 269-271
peritéctica, 448-449
de primer orden, 269, 271
de segundo orden, 270
sólido-sólido, 265-269
Traslación, 79
Transporte activo, 428
Trayectoria de un proceso, 51, 73
Troposfera, 266

Unidad
de masa atómica (uma), 10
mks, 44
SI, 11, 44

Van der Waals, ecuación de, 27, 145-146, 279-282, 285-288, 293
Van't Hoff
ecuación, 220, 221
J. H., 2
ley de, 424
Vapor sobresaturado, 266
Variable
dependiente, 20
independiente, 20
muda, 32
Variación
de energía
de atomización, 200
cálculo de variación de una reacción, 198-202
cálculo de, 74-77, 103, 149
de un cambio de fase, 74, 254-256
de combustión, 175
de entalpía, 60-61
de formación, 171-172, 177, 179
de un gas real a un gas ideal, 179-180, 294-295
de Gibbs
cálculo de, 135, 149-150
de cambio de fase, 135
dependencia con la temperatura de la variación de la energía de Gibbs de una reacción, 195, 196, 218-219, 222

de formación, 194-195, 196, 375-376
de una disolución ideal, 319-326
de mezcla, 312-313, 319-320
de una reacción, 161-162, 194-195, 230, 390
normal, 194-195, 390, 406
de formación, 194-195
relación con la constante de equilibrio, 214-215, 218-219, 231, 390
y trabajo, 136
interna
cálculo de, 74-75, 149
de formación de una disolución ideal, 320, 323
de una reacción, 176-177
de mezcla, 312-314, 316, 323
de una disolución ideal, 320, 323
de una reacción, 169-171
de vaporización, 255, 258-259, 262-265
de entalpía normal
de combustión, 174
de formación, 171-172
de reacción, 169-171
de entropía
de absorción, 484
cálculo de, 103-109, 147-150
de calentamiento, 105-106
de un cambio
de estado de un gas ideal, 104
de fase, 103, 107, 189, 254-255
de formación de una disolución ideal, 320, 323
de fusión, 189
de un gas real en un gas ideal, 189-190, 294-295
de mezcla, 107-109, 188, 313, 321, 351
de gases ideales, 107-109, 188
normal, 193
de un proceso
adiabático reversible, 103
cíclico, 103
irreversible, 110-112
isotérmico reversible, 104
de una reacción, 187, 193, 202
signo de la, de una reacción, 202
en un sistema abierto, 162
del universo, 109-113
Varianza, 246
Vatio, 45
Vector, 43
Velocidad, 43
Vibración, 79
Volumen(es)
crítico, 283
de disolución, 306-307
específico, 63
molar(es), 26
medio, 282
parciales, 304-310
de dilución infinita, 308
de una disolución
ideal, 327
idealmente diluida, 334
medida de, 307-309, 314-316
de una mezcla de gas ideal, 306, 311-312
de una sustancia pura, 306
reducido, 292-293
unidades de, 13
Vonnegut, Kurt, 267

Zonas de transición de fases, 447, 452


1 1A
18 8A
1 H 1.008
2 2A
2 He 4.003
13 3A
14 4A
15 5A
16 6A
17 7A
3 Li 6.941
4 Be 9.012
5 B 10.81
6 C 12.01
7 N 14.01
8 O 16.00
9 F 19.00
10 Ne 20.18
11 Na 22.99
12 Mg 24.31
3 3B
4 4B
5 5B
6 6B
7 7B
8
9
10
8B
11 1B
12 2B
13 Al 26.98
14 Si 28.09
15 P 30.97
16 S 32.07
17 Cl 35.45
18 Ar 39.95
19 K 39.10
20 Ca 40.08
21 Sc 44.96
22 Ti 47.88
23 V 50.94
24 Cr 52.00
25 Mn 54.94
26 Fe 55.85
27 Co 58.93
28 Ni 58.69
29 Cu 63.55
30 Zn 65.39
31 Ga 69.72
32 Ge 72.59
33 As 74.92
34 Se 78.96
35 Br 79.90
36 Kr 83.80
37 Rb 85.47
38 Sr 87.62
39 Y 88.91
40 Zr 91 .22
41 Nb 92.91
42 Mo 95.94
43 Tc (98)
44 Ru 101.1
45 Rh 102.9
46 Pd 106.4
47 Ag 107.9
48 Cd 112.4
49 In 114.8
50 Sn 118.7
51 Sb 121.8
52 Te 127.6
53 I 126.9
54 Xe 131.3
55 Cs 132.9
56 Ba 137.3
57 La 138.9
72 Hf 178.5
73 Ta 180.9
74 W 183.9
75 Re 186.2
76 Os 190.2
77 Ir 192.2
78 Pt 195.1
79 Au 197.0
80 Hg 200.6
81 Tl 204.4
82 Pb 207.2
83 Bi 209.0
84 Po (210)
85 At (210)
86 Rn (222)
87 Fr (223)
88 Ra (226)
89 Ac (227)
104 Rf (257)
105 Db (260)
106 Sg (263)
107 Bh (262)
108 Hs (265)
109 Mt (266)
110
111
112
(113)
114
(115)
116
(117)
118
Metales
Metaloides
Nonmetales
58 Ce 140.1
59 Pr 140.9
60 Nd 144.2
61 Pm (147)
62 Sm 150.4
63 Eu 152.0
64 Gd 157.3
65 Tb 158.9
66 Dy 162.5
67 Ho 164.9
68 Er 167.3
69 Tm 168.9
70 Yb 173.0
71 Lu 175.0
90 Th 232.0
91 Pa (231)
92 U 238.0
93 Np (237)
94 Pu (242)
95 Am (243)
96 Cm (247)
97 Bk (247)
98 Cf (249)
99 Es (254)
100 Fm (253)
101 Md (256)
102 No (254)
103 Lr (257)

NÚMEROS Y PESOS ATOMICOS[a]

Actinio	Ac	89	(227)	Litio	Li	3	6,941
Aluminio	Al	13	26,981539	Lutecio	Lu	71	174,967
Americio	Am	95	(243)	Magnesio	Mg	12	24,3050
Antimonio	Sb	51	121,757	Manganeso	Mn	25	54,93805
Argón	Ar	18	39,948	Mendelevio	Md	101	(258)
Arsénico	As	33	74,92159	Mercurio	Hg	80	200,59
Astato	At	85	(210)	Molibdeno	Mo	42	95,94
Azufre	S	16	32,066	Neodimio	Nd	60	144,24
Bario	Ba	56	137,327	Neón	Ne	10	20,1797
Berilio	Be	4	9,012182	Neptunio	Np	93	(237)
Berkelio	Bk	97	(247)	Niobio	Nb	41	92,90638
Bismuto	Bi	83	208,98037	Níquel	Ni	28	58,6934
Boro	B	5	10,811	Nitrógeno	N	7	14,00674
Bromo	Br	35	79,904	Nobelio	No	102	(259)
Cadmio	Cd	48	112,411	Oro	Au	79	196,96654
Calcio	Ca	20	40,078	Osmio	Os	76	190,23
Californio	Cf	98	(251)	Oxígeno	O	8	15,9994
Carbono	C	6	12,011	Paladio	Pd	46	106,42
Cerio	Ce	58	140,115	Plata	Ag	47	107,8682
Cesio	Cs	55	132,90543	Platino	Pt	78	195,08
Cloro	Cl	17	35,4527	Plomo	Pb	82	207,02
Cobalto	Co	27	58,93320	Plutonio	Pu	94	(244)
Cobre	Cu	29	63,546	Polonio	Po	84	(209)
Cromo	Cr	24	51,9961	Potasio	K	19	39,0983
Curio	Cm	96	(247)	Praseodimio	Pr	59	140,90765
Disprosio	Dy	66	162,50	Prometio	Pm	61	(145)
Einstenio	Es	99	(252)	Protactinio	Pa	91	231.03588
Erbio	Er	68	176,26	Radio	Ra	88	(226)
Escandio	Sc	21	44,95591	Radón	Rn	86	(222)
Estaño	Sn	50	118,710	Renio	Re	75	186.207
Estroncio	Sr	38	87,62	Rodio	Rh	45	102,90550
Europio	Eu	63	151,965	Rubidio	Rb	37	85,4678
Fermio	Fm	100	(257)	Rutenio	Ru	44	101,07
Flúor	F	9	18,9984032	Samario	Sm	62	150,36
Fósforo	P	15	30,973762	Selenio	Se	34	78,96
Francio	Fr	87	(223)	Silicio	Si	14	28,0855
Gadolinio	Gd	64	157,25	Sodio	Na	11	22,989768
Galio	Ga	31	69,723	Talio	Tl	81	204,3833
Germanio	Ge	32	72,61	Tántalo	Ta	73	180,9479
Hafnio	Hf	72	178,49	Tecnecio	Te	43	(98)
Helio	He	2	4,002602	Teluro	Te	52	127,60
Hidrógeno	H	1	1,00794	Terbio	Tb	65	158,92534
Hierro	Fe	26	55,847	Titanio	Ti	22	47,88
Holmio	Ho	67	164,93032	Torio	Th	90	232,0381
Indio	In	49	114,818	Tulio	Tm	69	168,93421
Iodo	I	53	126,90447	Uranio	U	92	238,0289
Iridio	Ir	77	192,22	Vanadio	V	23	50,9415
Iterbio	Yb	70	173,04	Wolframio	W	74	183,84
Itrio	Y	39	88,90585	Xenón	Xe	54	131,29
Kripton	Kr	36	83,80	Zinc	Zn	30	65,39
Lantano	La	57	138,9055	Zirconio	Zr	40	91,224
Lawrencio	Lr	103	(260)				

[a] Tomado de *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1593 (1999). Los valores entre paréntesis corresponden al número másico del isótopo más estable.

CONSTANTES FUNDAMENTALES[a]

Constante	Símbolo	Valor SI	Valor no SI
Constante de los gases	R	8,3145 J mol^{-1} K^{-1} 8,3145 m^3 Pa mol^{-1} K^{-1}	$8{,}3145 \times 10^7$ erg mol^{-1} K^{-1} 83,145 cm^3 bar mol^{-1} K^{-1} $82{,}057_5$ cm^3 atm mol^{-1} K^{-1} 1,9872 cal mol^{-1} K^{-1}
Número de Avogadro	N_A	$6{,}022142 \times 10^{23}$ mol^{-1}	
Constante de Faraday	F	96485,3 C mol^{-1}	
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2{,}99792458 \times 10^8$ m s^{-1}	$2{,}99792458 \times 10^{10}$ cm s^{-1}
Constante de Planck	h	$6{,}62607 \times 10^{-34}$ J s	$6{,}62607 \times 10^{-27}$ erg s
Constante de Boltzmann	k	$1{,}38065 \times 10^{-23}$ J K^{-1}	$1{,}38065 \times 10^{-16}$ erg K^{-1}
Carga del protón	e	$1{,}602178 \times 10^{-19}$ C	
Masa del electrón en reposo	m_e	$9{,}10938 \times 10^{-31}$ kg	$9{,}10938 \times 10^{-28}$ g
Masa del protón en reposo	m_p	$1{,}672622 \times 10^{-27}$ kg	$1{,}672622 \times 10^{-24}$ g
Permitividad del vacío	ε_0	$8{,}8541878 \times 10^{-12}$ C^2 N^{-1} m^{-2}	
	$4\pi\varepsilon_0$	$1{,}112650056 \times 10^{-10}$ C^2 N^{-1} m^{-2}	
	$1/4\pi\varepsilon_0$	$8{,}98755179 \times 10^9$ N m^2 C^{-2}	
Permeabilidad del vacío	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ N C^{-2} s^2	
Constante gravitatoria	G	$6{,}673 \times 10^{-11}$ m^3 s^{-2} kg^{-1}	$6{,}673 \times 10^{-8}$ cm^3 s^{-2} g^{-1}

[a] Adaptado de P. J. Mohr y B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 351 (2000).

CONSTANTES DEFINIDAS

Aceleración normal de la gravedad $g_n = 9{,}80665$ m/s^2
Cero de la escala de Celsius = 273,15 K

ALFABETO GRIEGO

Alfa	A	α	Iota	I	ι	Rho	P	ρ
Beta	B	β	Kappa	K	κ	Sigma	Σ	σ
Gamma	Γ	γ	Lambda	Λ	λ	Tau	T	τ
Delta	Δ	δ	Mu	M	μ	Upsilon	Y	υ
Epsilon	E	ε	Nu	N	ν	Phi	Φ	ϕ
Zeta	Z	ζ	Xi	Ξ	ξ	Chi	X	χ
Eta	H	η	Omicron	O	o	Psi	Ψ	ψ
Theta	Θ	θ	Pi	Π	π	Omega	Ω	ω

FACTORES DE CONVERSIÓN[a]

1 atm = 101325 Pa	1 eV = $1{,}602176 \times 10^{-19}$ J
1 torr = $\frac{1}{760}$ atm = 133,322 Pa	1 Å $\equiv$ 10^{-10} m = 10^{-8} cm
1 bar = 10^5 Pa = 0,986923 atm = 750,062 torr	1 L = 1000 cm^3 = 1 dm^3
1 dina = 10^{-5} N	1 D $\hat{=}$ $3{,}335641 \times 10^{-30}$ C m
1 erg = 10^{-7} J	1 P = 0,1 N s m^{-2}
1 cal_{th} = 4,184 J	1 G $\hat{=}$ 10^{-4} T

[a] El símbolo $\hat{=}$ significa «corresponde a».

PREFIJOS SI

10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E
10^{-21}	zepo	z	10^{21}	zeta	Z

PROPIEDADES DE ALGUNOS ISÓTOPOS[a]

Isótopo	Abundancia, %	Masa atómica	I	g_N
^{1}H	99,985	1,0078250	1/2	5,58569
^{2}H	0,012	2,014102	1	0,85744
^{11}B	80,1	11,009305	3/2	1,7924
^{12}C	98,9	12,000...	0	—
^{13}C	1,1	13,003355	1/2	1,40482
^{14}N	99,63	14,003074	1	0,40376
^{15}N	0,37	15,00011	1/2	−0,566380
^{16}O	99,76	15,994915	0	—
^{19}F	100	18,998403	1/2	5,25773
^{23}Na	100	22,98977	3/2	1,47835
^{31}P	100	30,97376	1/2	2,2632
^{32}S	95,0	31,972071	0	—
^{35}Cl	75,8	34,968853	3/2	0,547916
^{37}Cl	24,2	36,965903	3/2	0,456082
^{39}K	93,26	38,96371	3/2	0,260977
^{79}Br	50,7	78,91834	3/2	1,40427
^{81}Br	49,3	80,91629	3/2	1,51371
^{127}I	100	126,90447	5/2	1,1253

[a] Las abundancias se deben a la corteza terrestre. Las masas atómicas son las masas relativas de los átomos neutros en la escala ^{12}C.

FISICOQUÍMICA

Volumen 1

Quinta Edición

Ira N. Levine

Este libro de texto está pensado para un curso de Química Física General. Al escribir este texto, se ha procurado tener en cuenta los objetivos de claridad, exactitud y profundidad. Al objeto de hacer la presentación asequible, el libro contiene definiciones y explicaciones de conceptos expuestos cuidadosamente, detalles completos de la mayoría de las deducciones, e introducciones de los temas más relevantes en Matemáticas y Física. Se ha obviado un tratamiento superficial, que dejaría al estudiante con una escasa comprensión de la Química Física. Por el contrario, se ha intentado un tratamiento lo más fundamental y actualizado que permite el nivel de un curso de licenciatura de Química, Farmacia o Ingenierías.

9 788448 137861

McGraw-Hill Interamericana de España, S. A. U.

A Subsidiary of The McGraw-Hill Companies

ISBN: 84-481-3786-8